

78.10
1909.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE.

N. 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 29. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 334. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 Mk.

(Ausgegeben am 29. April 1909.)

Inhalt.

	Seite
1. Albert Wigand. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels I. Theoretisches und Experimentelles über die Gleichgewichts-isomerie des flüssigen Schwefels	1
2. Albert Wigand. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels II. Die Wirkung des Lichtes auf das Gleichgewicht im flüssigen Schwefel	32
3. Albert Wigand. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels III. Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels	39
4. Albert Wigand. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels IV. Die elektrische Leitfähigkeit	53
5. Fritz Reiche. Über die anomale Fortpflanzung von Kugelwellen beim Durchgang durch Brennpunkte	65
6. J. Laub. Zur Theorie der Dispersion und Extinktion des Lichtes in leuchtenden Gasen und Dämpfen	94
7. Wilhelm Rudolph. Versuche über die Auslösung des negativen Glimmlichtes durch sichtbare und ultraviolette Strahlen	111
8. Johannes Schröder. Das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgange eines elektrischen Stromes	125
9. Max Toepler. Funkenspannungen zwischen Kugelelektroden; Bemerkungen zu den Angaben von Hrn. C. Müller	153
10. William Frank Holman. Die piezoelektrische Erregung von Rohrzucker. (Hierzu Taf. I, Figg. 1—10 und Taf. II, Figg. 11—19.)	160
11. Martin Knudsen. Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen	179
12. A. Wörmann. Die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einiger Säuren und Basen in wässriger Lösung	194

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie

VON

J. J. Thomsen,

Professor der Experimentalphysik in Cambridge.

Autorisierte Übersetzung.

(VIII, 372 S.) M. 6.—.

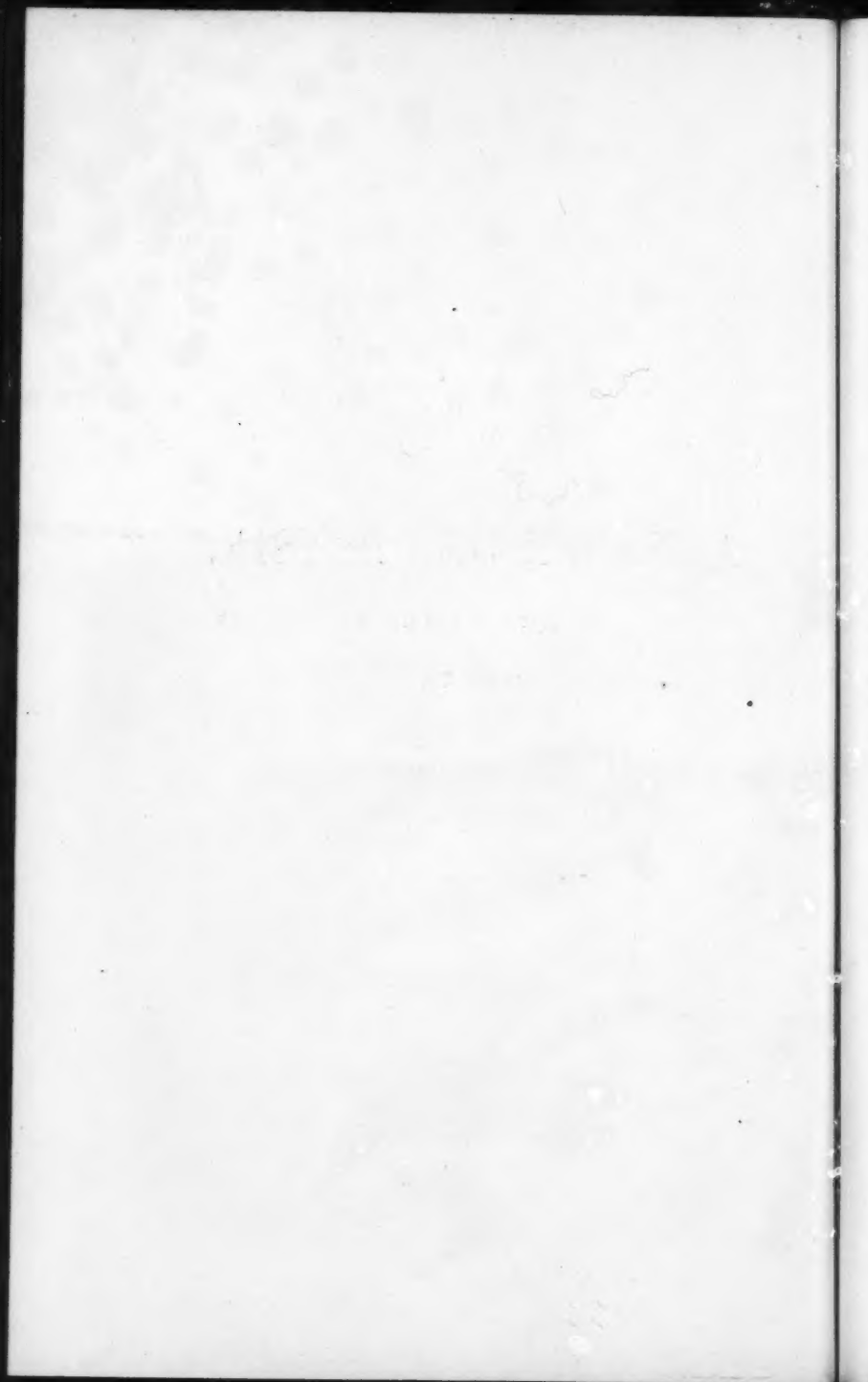
Verlag von Gustav Engel in Leipzig.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 29.



ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 29.

DER GANZEN REIHE 294. BAND.

32933

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

REVUE

PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DR. J. NEUBERGER

LEIPZIG

1890

XXXV

VERLAG VON J. NEUBERGER
LEIPZIG



LEIPZIG

VERLAG VON J. NEUBERGER

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 29.

1. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels¹⁾. I. Theoretisches und Experimentelles über die Gleichgewichtsisomerie des flüssigen Schwefels; von Albert Wigand.

Inhalt: 1. Die Reaktion $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$. — 2. Der anomale Temperaturgang von Viskosität, Oberflächenspannung und Ausdehnungskoeffizient. — 3. Die Gefrierpunktsanomalien; Gefrierpunktmethode zur Analyse des flüssigen Schwefels. — 4. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. — 5. Die Molekulargrößen von $S_{\text{lös.}}$ und $S_{\text{unlös.}}$. — 6. Statik und Kinetik der Reaktion nach Schaums Versuchen. — 7. Neue Gleichgewichtsmessungen nach der Gefrierpunktmethode; Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels. — 8. Die Reaktionswärme $S_{\text{lös.}} \rightarrow S_{\text{unlös.}}$.

1. Die Reaktion $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$.

Die zahlreichen Arbeiten über den flüssigen und amorphen Schwefel im Laufe des vorigen Jahrhunderts und besonders in den letzten zehn Jahren (vor allem von K. Schaum und A. Smith) haben zu dem Ergebnis geführt, daß der flüssige Schwefel kein einheitliches Individuum ist, sondern aus zwei Modifikationen besteht, deren Existenzbereiche nicht scharf gegeneinander begrenzt sind, vielmehr ineinander übergreifen. Eine große Zahl der merkwürdigen und zum Teil scheinbar widersprechenden Beobachtungen, die sich in der Literatur vorfinden, lassen sich durch die einzige Annahme erklären, daß der flüssige Schwefel bei jeder Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt aus *zwei Komponenten* zusammengesetzt ist, die in *dynamischem Gleichgewichte* stehen. Diese beiden Bestandteile verhalten sich wie chemisch verschiedene Flüssigkeiten, und ihr Mengenverhältnis ist im Zu-

1) Frühere Publikationen des Verf. über diesen Gegenstand: Sitzungsberichte d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1906. p. 196; Zeitschr. f. physik. Chem. 63. p. 273. 1908; 65. p. 442. 1909; Verh. d. D. physik. Ges. 10. p. 495. 1908.

stande des Gleichgewichts allein von der Temperatur (und dem Drucke) abhängig. Bei den tieferen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht sehr langsam ein, bei höherer Temperatur wesentlich schneller. Wenn man das nicht beachtet, treten in den Versuchen allerlei Komplikationen auf; so werden scheinbare Umwandlungspunkte (z. B. bei $250-260^{\circ}$ von Frankenheim und bei 160° von Smith) beobachtet, deren Nichtexistenz sich aber bei genügender Vorsicht nachweisen läßt.¹⁾

Der charakteristischste Unterschied der beiden flüssigen Schwefelarten, der auch gestattet, sie für beschränkte Zeit zu trennen, ist ihre verschiedene *Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff* und anderen Lösungsmitteln. Sie lassen sich beide leicht unterkühlen und bilden bei gewöhnlicher Temperatur die *beiden amorphen* Modifikationen des *festen Schwefels*, nämlich den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen und den löslichen. Bekannt ist die Tatsache, daß der abgeschreckte flüssige Schwefel (der sogenannte *plastische*) durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in zwei Bestandteile zerlegt wird. Er löst sich in überschüssigem Lösungsmittel nur zum Teil, und zwar um so weniger, je höher er zuvor erhitzt worden ist und je länger die Erhitzung gedauert hat. Daraus folgt, daß im flüssigen Schwefel eine *unlösliche Modifikation*²⁾ gebildet wird, deren Menge

1) Fr. Hoffmann u. R. Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 25. p. 273. 1905; Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 113. 1906; 59. p. 448. 1907; A. Smith u. C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 685. 1906; 61. p. 207. 1907; vgl. auch 52. p. 602. 1905; 54. p. 257. 1906. Auch die von G. Quincke (Ann. d. Phys. 26. p. 625. 1908) beobachteten Inhomogenitäten im flüssigen Schwefel lassen sich nur dann nachweisen, wenn das System der beiden Komponenten weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Im Gleichgewichtszustande ist der flüssige Schwefel stets vollkommen homogen (vgl. hierzu die Auffassung von H. R. Krut u. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. 64. p. 513. 1908). Die scheinbare „Schaumstruktur“ wird bei starken lokalen Temperaturdifferenzen vielfach durch Schlierenbildung oder durch etwa vorhandene Gasblasen hervorgerufen.

2) Diese Schwefelart ist *praktisch unlöslich*. Ihre scheinbare Löslichkeit bei F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18. p. 365. 1898, und A. Smith u. W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 473 bis 475. 1903, erklärt sich durch die Umwandlung während der Extraktion, da nicht nachgewiesen ist, daß diese Schwefelart als solche in Lösung ging. Zwar kann man beim Abdampfen von Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung in dem festen Schwefelrückstande zuweilen etwas unlös-

von der Temperatur und Erhitzungsdauer abhängt. Smith nennt den löslichen, flüssigen Schwefel $S_{\text{fl.}}$, den unlöslichen $S_{\text{unfl.}}$.

Die Bildung der unlöslichen Modifikation findet im flüssigen Schwefel bereits beim Schmelzpunkte des monoklinen Schwefels (119°) statt bis zu einer Gleichgewichtsmenge von etwa 4 Proz. Beim Siedepunkt (445°) ist das Gleichgewicht wahrscheinlich vollständig nach der Seite der unlöslichen Modifikation verschoben, so daß die Konzentration des löslichen Schwefels verschwindend klein ist. Dafür sprechen Beobachtungen mit kondensiertem Schwefeldampf. Im Gleichgewicht mit flüssigem Schwefel besteht auch sein Dampf aus den beiden Bestandteilen, was oberhalb 215° von Gal¹⁾ und Kruyt²⁾ untersucht worden ist; die unlösliche Form nimmt zu mit steigender Temperatur. Wenn man Dampf von siedendem Schwefel durch rasche Kühlung verdichtet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so geht nur sehr wenig in Lösung, und zwar jedenfalls so viel, als sich in der Zwischenzeit aus dem unlöslichen Schwefel umsetzen konnte.³⁾ Daß auch der aus Thiosulfat mit Säuren gefällte Schwefel im Augenblick des Freiwerdens ausschließlich als $S_{\text{unfl.}}$ auftritt, haben Smith und Brownlee⁴⁾ durch ihre Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Das Wesentliche bei der umkehrbaren Umwandlung $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ ist also die Existenz eines mit der Temperatur verschiebbaren dynamischen Gleichgewichts. Man nennt daher diese Art der Isomerie zweckmäßig „Gleichgewichts-isomerie“

lichen Schwefel erhalten: M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [8] 49. p. 478. 1857; F. W. Küster, l. c.; A. Smith u. W. B. Holmes, l. c. p. 470. Anm. 3; p. 478. Anm. 1; Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 280. 1906; doch ist hierbei an eine quantitative Zurückgewinnung von gelöstem $S_{\text{unlös.}}$ sowie an einen Beweis seiner Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff nicht zu denken. Jedenfalls bilden sich diese kleinen Mengen $S_{\text{unlös.}}$ neu beim Prozeß des Abdampfens selbst oder auch infolge von Lichtwirkung. Die theoretische Möglichkeit, daß die energiereichere isomere Form schwerer löslich sein kann, hat K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 28–29. 1899, besprochen; vgl. auch A. Smith u. C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 686. Anm. 1. 1907.

1) J. Gal, Compt. rend. 114. p. 1183. 1892; 116. p. 1373. 1893.

2) H. R. Kruyt, l. c. p. 551.

3) Vgl. u. a. G. Quincke, l. c. p. 665.

4) A. Smith u. R. H. Brownlee, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 209. 1907.

zum Unterschied von den anderen Arten chemischer und physikalischer Isomerie.

2. Der anomale Temperaturgang von Viskosität, Oberflächenspannung und Ausdehnungskoeffizient.

Diese Auffassung von der Natur der Umwandlung im flüssigen Schwefel wirft nun Licht auf die zahlreichen *Anomalien*, die auch *bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung* beobachtet werden. Die *Farbenänderung* vom Hellorange beim Schmelzpunkte bis zum Dunkelrot beim Siedepunkte geht parallel mit der steigenden Konzentration des unlöslichen Schwefels, dem im Gegensatze zur gelben des löslichen Schwefels die rote Farbe zukommt. Die eigenartige *Faltenform* der Temperaturabhängigkeitskurven von *Viskosität*¹⁾, *Oberflächenspannung*²⁾ und *Ausdehnungskoeffizient*³⁾ im gemeinsamen Gebiete zwischen 150 und 300° läßt sich mit der Gleichgewichts-*isomerie* $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ durch folgende Betrachtung erklären⁴⁾: Man zeichnet für eine dieser Eigenschaften, wie es in Fig. 1 etwa für die Viskosität oder Oberflächenspannung schematisch ausgeführt ist, die Kurven der beiden als getrennt gedachten Bestandteile so, als wenn jeder im ganzen Temperaturgebiete nur für sich vorhanden wäre. Die lösliche und die unlösliche Schwefelform werden sich als chemisch verschiedene Körper im allgemeinen durch Verschiedenheit ihrer physikalischen

1) G. Pisati, Cim. (3) 2. p. 154. 1877; Berl. Ber. 1877. p. 266; L. Rotinjan, Zeitschr. f. physik. Chem. 62. p. 609. 1908; K. Beck u. W. Treitschke, Zeitschr. f. physik. Chem. 58. p. 433. 1907. Im inneren Zusammenhange mit der Viskosität zeigt auch die *elektrische Leitfähigkeit* ein analoges Verhalten, wie später gezeigt werden wird (Abhandlung IV dieser Folge).

2) G. Pisati, l. c.; H. Zickendraht, Ann. d. Phys. 21. p. 141. 1906; G. Quincke, l. c. p. 639.

3) Moitessier, Mém. Acad. de Montpellier 6. p. 107. 1864, zitiert nach Jahresber. d. Chem. 1866. p. 29; G. Pisati, l. c.; A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. p. 615. 1906. Die Temperaturkurve der *Dichte* oder des *spezifischen Volumens* zeigt einen Wendepunkt.

4) Eine ähnliche Darstellung bringt F. Flade (Diss. p. 13. Marburg 1906) für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie tautomerer Stoffe.

Eigenschaften auszeichnen, ihre Kurven für die Temperaturabhängigkeit einer bestimmten Eigenschaft werden also verschiedene Lage und Gestalt haben. Die Kurve für das im Gleichgewicht befindliche Gemisch der beiden Modifikationen verläuft nun offenbar zwischen den beiden Komponentenkurven in einer Weise, die durch das mit der Temperatur veränderliche Mengenverhältnis der Bestandteile gegeben ist. Für die

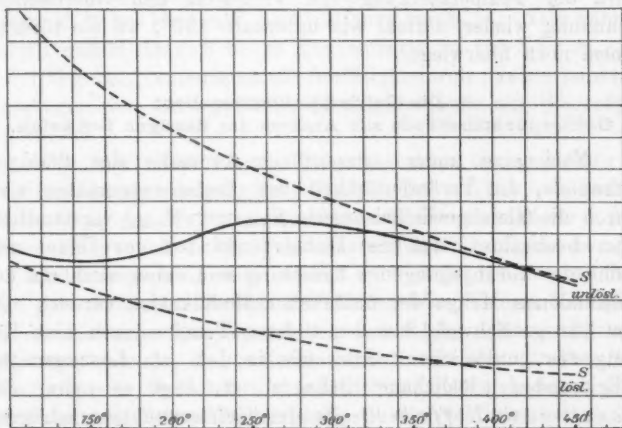


Fig. 1.

tieferen und höheren Temperaturen, wo der lösliche bzw. der unlösliche Schwefel überwiegt, fällt die Gleichgewichtskurve mit den Komponentenkurven nahe zusammen. Im Zwischengebiete aber wird sich die typische Faltenform ausbilden mit einem Minimum und Maximum oder auch nur mit einem Wendepunkte, je nach dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonzentration und der Gestalt und Lage der Komponentenkurven.

Zur Erklärung der Viskositäts- und Oberflächenspannungsanomalien ist es daher nicht nötig, anzunehmen, daß das Gemisch $S_{\text{lösl.}} + S_{\text{unlösl.}}$ in dem betreffenden Temperaturgebiete inhomogen sei, also eine Emulsion oder einen Schaum bilde, zumal ein direkter experimenteller Beweis dafür bei Gleichgewichtseinstellung nicht erbracht worden ist. Die Viskosität

und Oberflächenspannung normaler Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab; das entgegengesetzte Verhalten des flüssigen Schwefels oberhalb 150° hat seinen Grund darin, daß die Flüssigkeit hier mit steigender Temperatur mehr und mehr in eine Modifikation ($S_{\text{unlös.}}$) übergeht, die für diese Temperaturen noch große Viskosität und Oberflächenspannung besitzt. Sobald diese Modifikation dann überwiegt (oberhalb 300°), wird der Temperaturgang von Viskosität und Oberflächenspannung wieder normal wie unterhalb 150° , wo die lösliche Form noch überwiegt.

3. Die Gefrierpunktsanomalien;

Gefrierpunktmethode zur Analyse des flüssigen Schwefels.

Noch eine andere wesentliche Anomalie des flüssigen Schwefels, die Veränderlichkeit des *Erstarrungspunktes*, wird durch die Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ verständlich. Man beobachtet, daß der Gefrierpunkt mit der Dauer und Höhe der vorangegangenen Erhitzung und daher auch mit der vorhandenen Menge der unlöslichen Modifikation variiert. Da der flüssige Schwefel bei den tieferen Temperaturen eine Lösung des „unlöslichen“ Schwefels in dem als Lösungsmittel fungierenden „löslichen“ Schwefel ist, liegt es nahe, das *Raoult-van't Hoff'sche Gesetz* der Gefrierpunktserniedrigung anzuwenden. Bedingung ist hierbei, daß das Lösungsmittel rein ausfriert. Das ist aber ganz offenbar der Fall; denn abgesehen davon, daß eine homogene feste Lösung eines flüssigen oder amorphen Körpers in einem kristallisierten ganz ohne Analogie dastehen würde, zeigt auch die mikroskopische Untersuchung, daß beim Erstarren eine Entmischung eintritt, so daß die Partien kristallisierten Schwefels deutlich sichtbar getrennt sind von den Partien amorphen Schwefels. Behandelt man nämlich das Erstarrungsprodukt mit Schwefelkohlenstoff, so wird der kristallisierte Schwefel herausgelöst, und der zurückbleibende amorphe Schwefel hat die ursprüngliche Form des Erstarrungsproduktes, ist aber sehr porös und wie ein Netzwerk, das die Zwischenräume zwischen den löslichen Kriställchen ausgefüllt hat.¹⁾ Wäre der amorphe Schwefel dem

1) F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18. p. 365. 1898; A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 85. 1907; G. Quincke, l. c.

kristallisierten homogen beigemischt, so müßte er bei der Behandlung des Präparates mit Schwefelkohlenstoff als feines Pulver zurückbleiben.

Da also das Lösungsmittel rein ausfriert (und zwar als *monokliner* Schwefel), so wird, was bereits Schaum¹⁾ als sehr wahrscheinlich hinstellte, der Gefrierpunkt des reinen löslichen Schwefels proportional der gelösten Menge „unlöslichen“ Schwefels erniedrigt werden, solange *verdünnte Lösungen* vorliegen, d. h. bei kleinen Konzentrationen von $S_{\text{unlös.}}$. Das haben Smith und Holmes²⁾ bis zu Konzentrationen von 5,3 g $S_{\text{unlös.}}$ auf 100 g $S_{\text{lös.}}$ experimentell bestätigt durch Gefrierpunktmessungen und dazu gehörige Lösungsversuche mit Schwefelkohlenstoff.

Man kann nun umgekehrt, wenn man die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ des löslichen Schwefels kennt, durch Bestimmung des Erstarrungspunktes auf die vorhandene molekulare Menge unlöslichen Schwefels schließen, und hat so, da der Erstarrungspunkt sehr schnell und exakt bestimmbar ist, eine gute indirekte *Methode zur Analyse des flüssigen Schwefels* für die kleineren Konzentrationen von $S_{\text{unlös.}}$. Diese Gefrierpunktmethode ist bei weitem genauer als die direkte Bestimmung des Gehaltes an unlöslichem Schwefel durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, da durch Umwandlung in der Zwischenzeit und während der Extraktion beträchtliche Verluste unvermeidlich sind, so daß die nach der Lösungsmethode erhaltenen Zahlen für die Konzentration von $S_{\text{unlös.}}$ nur untere Grenzwerte darstellen. Das letztere wird auch von Smith und seinen Mitarbeitern, welche die Lösungsmethode weitgehend ausgearbeitet haben, betont.³⁾ Einen annähernden Vergleich beider Methoden gestattet die Tabelle auf p. 17.

4. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Zum genaueren Studium der Reaktion $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ ist daher nur die Methode der Gefrierpunktsbestimmung geeignet.

1) K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 18. 1899.

2) A. Smith u. W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 469. 1903.

3) A. Smith u. W. B. Holmes, l. c.; Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 267. 1906.

Sie wurde zu diesem Zwecke zuerst von Schaum¹⁾ angewendet, indem er den Zusammenhang zwischen der Erhitzungshöhe und -dauer und der Erstarrungstemperatur messend verfolgte, um auf die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit schließen zu können. Schaum hat zwar einige der in Betracht kommenden Reaktions-schemata und die zugehörigen Reaktionsgleichungen aufgestellt, ohne sie jedoch mit Anwendung seiner Zahlen rechnerisch zu prüfen. Die Schaum'schen Beobachtungen enthalten aber alles, was zur Anwendung des *Massenwirkungsgesetzes* auf die Reaktion im flüssigen Schwefel nötig ist, wenn man die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ kennt. Der Benutzung des Massenwirkungsgesetzes steht hier theoretisch nichts im Wege, da wir es mit einer homogenen, verdünnten Lösung zu tun haben. Daß außer der Mischung der beiden reagierenden Isomeren kein fremdes, indifferentes Lösungsmittel vorhanden ist, ändert nichts an der Betrachtung.²⁾

5. Die Molekulargrößen von $S_{\text{lösl.}}$ und $S_{\text{unlösl.}}$.

Um einen Ansatz für das Massenwirkungsgesetz bei der unvollständigen Reaktion $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlösl.}}$ machen zu können, ist es zuvor nötig, sich über die *Molekulargrößen* der beiden Modifikationen und ihre möglichen Änderungen klar zu werden.

Die *lösliche*, flüssige Modifikation hat wahrscheinlich die Molekulargröße S_8 ; denn da sie der identische Schmelzfluß des monoklinen und rhombischen Schwefels ist, kann man auf sie das Resultat der zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen des kristallisierten Schwefels durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung in den verschiedensten Lösungsmitteln wohl unbedenklich anwenden. Erwähnt sei nur die Arbeit von Aronstein und Meihuizen³⁾, die oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes $S_{\text{rhomb.}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl.}}$, sowie

1) K. Schaum, l. c.

2) Einen solchen Fall hat bereits F. W. Küster (Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 161. 1895) untersucht. Vgl. auch J. H. van't Hoff, Vorles. II, 2. Aufl. p. 122. 1903; W. Nernst, Theor. Chem. 5. Aufl. p. 456, 464, 566. 1907.

3) L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, Abh. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, 1. Sect. 6, Nr. 3. 1898, zitiert nach Beibl. 23. p. 84. 1899; vgl. auch J. N. Brönstedt, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 376. 1906.

über und unter dem Schmelzpunkte in Toluol, Metaxylol, Naphtalin, Phenol, Benzol und Schwefelkohlenstoff die konstante Molekulargröße S_8 erhielten. Mit welchem Rechte und in welchem Sinne man den zuerst für Gase und verdünnte Lösungen geprägten Begriff des Molekulargewichtes auf den kondensierten (flüssigen) Zustand anwenden kann, soll hier nicht erörtert werden. Beim flüssigen Schwefel ist zu beachten, daß man es immer mit einer Lösung der beiden chemisch verschiedenen Modifikationen ineinander zu tun hat. Ob nun im flüssigen Schwefel *Assoziation* oder *Dissoziation* vorliegt, oder ob die *Umwandlung intramolekular* ist, so daß auch $S_{\text{unlös.}} = S_8$ ist, ließ sich bisher nicht einwandfrei entscheiden. Daß eine solche Isomerie zweier chemisch verschiedener Modifikationen im flüssigen Aggregatzustande ihren Grund in der verschiedenen Anordnung der im übrigen identischen Molekeln haben könnte, ist nach den heutigen Vorstellungen der Chemie nicht anzunehmen, zumal auch irgendwelche Anisotropie im flüssigen Schwefel bis jetzt nicht beobachtet worden ist.

Daß eine *Assoziation* vorliege, haben u. a. Tammann¹⁾, Richarz²⁾ und Erdmann³⁾ vermutet, da man auch bei anderen Flüssigkeiten *Polymerisation* beobachtet hat, und die Unlöslichkeit und größere Dichte⁴⁾ von $S_{\text{unlös.}}$ dafür zu sprechen

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903. p. 271—272.

2) F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1906. p. 204.

3) H. Erdmann, Lieb. Ann. 362. p. 133. 1908.

4) A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 95. 1907. Ich fand für die Dichten der beiden amorphen Schwefelmodifikationen bei Zimmertemperatur:

$S_{\text{lös.}}$	1,86 ₄
$S_{\text{unlös.}}$	1,89 ₂

Diese Werte beziehen sich auf die beiden Bestandteile des „plastischen“ Schwefels. Gefüllter $S_{\text{unlös.}}$ hat nach E. Petersen (Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 611. 1891) und W. Spring (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. p. 357. 1907; Journ. Chim. Phys. 5. p. 410. 1907) die Dichte 1,87. Erwärmt man den flüssigen Schwefel schnell, so beobachtet man bei 160 bis 180°, wo zuerst größere Mengen von $S_{\text{unlös.}}$ auftreten, eine Kontraktion: Moitessier, Mém. Acad. de Montpellier 6. p. 107. 1864; Jahresber. d. Chem. 1866. p. 29; M. Toepler, Wied. Ann. 53. p. 343. 1894. Auch wenn auf die jedesmalige Einstellung des Gleichgewichtes geachtet wird, ist infolge des Auftretens von $S_{\text{unlös.}}$ im flüssigen Schwefel

scheinen, daß mehr Atome im Molekül enthalten sind. Ein direkter Anhaltspunkt für die Annahme einer Assoziation existiert jedoch nicht; denn die Bestimmung der Molekulargröße des in Naphtalin oder Phosphor gelösten plastischen Schwefels durch Gloss¹⁾ zu S_8 bis über S_{10} ist zu ungenau (vgl. auch die Bemerkungen von Smith und Holmes²⁾) und beweist nichts in dem fraglichen Punkte, zumal Gloss auch für rhombischen und monoklinen Schwefel, in Naphtalin und Phosphor gelöst, die Molekulargröße S_8 bis über S_{10} findet. Die Entstehung einer solchen polymeren Schwefelart würde auch den sonstigen Erfahrungen über Polymerisation widersprechen, da dieser Vorgang in der Regel exothermisch verläuft³⁾ und zu Produkten führt, die in höherer Temperatur instabil sind. Vom flüssigen Schwefel aber weiß man, daß sich die lösliche Form endothermisch in die bei höherer Temperatur stabilere unlösliche verwandelt.

Eine *Dissoziation* im flüssigen Schwefel vermutete Schaum⁴⁾ auf Grund der *Dampfdichte*bestimmungen von Biltz⁵⁾, der bei 468°, also nicht weit über dem Siedepunkte (445°), die Molekulargröße S_7 fand. Die neueren Versuche von Bleier und Kohn⁶⁾ und Biltz⁷⁾ haben es aber sehr wahrscheinlich

mit steigender Temperatur eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten bis zu einem Minimalwerte bei 160° zu konstatieren: Moitessier, l. c.; A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. p. 615. 1905. Bei dem Versuche mit der *Schichtentrennung* (vgl. die auf p. 2 zitierten Arbeiten von Hoffmann u. Rothe und von Smith u. Carson) verhalten sich die beiden Formen nur scheinbar umgekehrt in ihren Dichten; vgl. A. Smith u. C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 715. 1907. Denn da die obere, an $S_{unlös.}$ reichere Schicht mehr als 20° wärmer ist, so kann sie bezüglich ihres „spezifischen Gewichtes“ nicht wohl mit der unteren Schicht verglichen werden.

1) S. D. Gloss, Journ. Phys. Chem. 2. p. 421. 1898.

2) A. Smith u. W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 477—478. 1903.

3) Bei der Photopolymerisation des Anthracens zu Dianthracen scheinen die Verhältnisse teilweise anders zu sein.

4) K. Schaum, Lieb. Ann. 300. p. 208—209. 1898; 308. p. 18. 1899.

5) H. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 920. 1888.

6) O. Bleier u. L. Kohn, Monatsh. f. Chem. 21. p. 575. 1900.

7) H. Biltz u. G. Preuner, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34. p. 2490. 1901; Monatsh. f. Chem. 22. p. 627. 1901; Zeitschr. f. physik. Chem. 39. p. 323. 1901.

gemacht, daß die Molekulargröße des dampfförmigen Schwefels unterhalb des Siedepunktes bei Atmosphärendruck durch S_8 dargestellt wird, und daß eine Dissoziation des Dampfes (zu Molekeln S_2 , vielleicht über S_4 als Zwischenprodukt) erst vom Siedepunkt an aufwärts oder bei Verminderung des Druckes einsetzt. Auf die Dampfdichtebestimmungen läßt sich also die Hypothese einer Dissoziation im flüssigen Schwefel nicht stützen.

Die konstante Molekulargröße S_8 des Schwefeldampfes im ganzen Temperaturgebiete des flüssigen Schwefels führt vielmehr zu der Annahme, daß auch in der Flüssigkeit keine Änderung der Molekulargröße stattfindet, daß also aus $S_{\text{lös.}} = S_8$ das Isomere $S_{\text{unlös.}} = S_8$ entsteht. Als Ursache der auftretenden Erscheinungen im flüssigen Schwefel wäre demnach eine intramolekulare Umwandlung anzusprechen, derart, daß sich die Struktur der Molekel und ihr Energieinhalt ändert, während das Molekulargewicht ungeändert bleibt.

6. Statik und Kinetik der Reaktion nach Schaums Versuchen.

Es soll nun untersucht werden, ob diese Annahme einer intramolekularen Umwandlung nach Schaums Versuchen mit dem Massenwirkungsgesetze übereinstimmt.

Die molekulare Gefrierpunkterniedrigung des löslichen flüssigen Schwefels, die Erniedrigung für ein in 100 g $S_{\text{lös.}}$ gelöstes Grammolekül $S_{\text{unlös.}}$, ist nach van't Hoff:

$$\Delta_M = \frac{R T^2}{100 \cdot q},$$

wo R die Gaskonstante, T den Schmelzpunkt in absoluter Zählung und q die Schmelzwärme bedeutet. Für den Schmelzpunkt ¹⁾ und die Schmelzwärme ²⁾ des reinen monoklinen Schwefels ergab die direkte Neubestimmung:

$$T = 273 + 118,95^\circ,$$

$$q = 10,4 \text{ g-kal. pro Gramm Schwefel.}$$

Also ist:

$$\Delta_M = \frac{1,985 \cdot (273 + 118,95)^2}{100 \cdot 10,4} = 293^\circ.$$

1) Vgl. p. 25.

2) Vgl. Abhandlung III dieser Folge.

Die Gleichung der Reaktionsisotherme für die umkehrbare Reaktion erster Ordnung $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x) - k'(B + x).$$

A und B sind die zur Zeit Null vorhandenen molekularen Mengen von $S_{\text{lös.}}$ und $S_{\text{unlös.}}$, x die in der Zeit t umgewandelte Menge $S_{\text{lös.}}$, k und k' die Geschwindigkeitskoeffizienten. Ferner seien b' und b die nach Einstellung des Gleichgewichtes vorhandenen Mengen $S_{\text{unlös.}}$ und $S_{\text{lös.}}$.

Wir betrachten insgesamt eine reagierende Schwefelmenge von 100 g. Durch Division der molekularen Erniedrigung Δ_M in die gefundene δ erhält man die jedesmal zu 100 g $S_{\text{lös.}}$ gehörige molekulare Menge $S_{\text{unlös.}}$:

$$x_0 = \frac{\delta}{\Delta_M} = \frac{\delta}{293} \text{ g-Molekeln,}$$

und ebenso die zu Anfang und Ende der Reaktion vorhandenen Mengen unlöslichen Schwefels B_0 und b'_0 ; diese mit dem Index 0 bezeichneten Mengen $S_{\text{unlös.}}$ entsprechen also einer gleichzeitig vorhandenen Menge von 100 g = 0,3906 g-Mol. $S_{\text{lös.}}$. Da aber die *Gesamtmenge* des reagierenden Schwefels 100 g sein soll, so ist x_0 entsprechend umzurechnen:

$$x_0 : 0,3906 = x : (0,3906 - x),$$

$$x = \frac{x_0 \cdot 0,3906}{x_0 + 0,3906},$$

so daß nun x die molekulare Menge $S_{\text{unlös.}}$ darstellt, die einer Gesamtmenge von 100 g reagierendem Schwefel entspricht (analog B und b_g). Sie ist, da das Molekulargewicht beider Modifikationen als gleich angenommen wird, auch gleich der umgewandelten molekularen Menge von $S_{\text{lös.}}$.

Im Gleichgewichtszustande ist die Reaktionsgeschwindigkeit $dx/dt = 0$. Aus der Reaktionsgleichung folgt daher für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{b'_g}{b_g}.$$

Die Integration ergibt:

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{KA - B}{(KA - B) - (1 + K)x}.$$

Wenn die zugrunde gelegte Annahme der monomolekularen Reaktion richtig ist, müssen die aus den Versuchen nach dieser

Gleichung berechneten Werte von $(k + k')$ konstant sein. Zur Prüfung der Konstanz von $(k + k')$ genügt es, statt des natürlichen den gemeinen Logarithmus zu gebrauchen:

$$(k + k')_{\log. \text{gem.}} = \frac{(k + k')_{\ln}}{2,303}.$$

Die Messungen wurden von Schaum so ausgeführt, daß der Schwefel eine bestimmte Zeit (t Minuten) in einem Glycerinbade bei konstanter Temperatur ($T^\circ \text{C.}$, Schwankungen höchstens $0,2^\circ$) erhitzt und dann sein Gefrierpunkt (Fp.) in einem zweiten Glycerinbade, dessen Temperatur etwas unter dem Erstarrungspunkte lag, schnell bestimmt wurde. Es sind für drei Erhitzungstemperaturen je zwei Beobachtungsreihen ausgeführt worden. Der Gefrierpunkt des reinen löslichen Schwefels war $118,75^\circ$. In den Tabellen folgt zunächst die Berechnung von B , A und K , sodann von $(k + k')$.

Tabelle zur Berechnung von B , A und K .

Gruppe	T Erhitzungs- temperatur	Reihe	t Erhitzungsdauer	Fp. Beobachteter Gefrierpunkt	Erniedrigung unter den Fp. von reinem $S_{\text{lös.}}$ ($118,75^\circ$)	g-Mol. $S_{\text{unlös.}}$ auf 100 g $S_{\text{lös.}}$ B_0 [B] und $b'_{\%}$	$A = 0,3906 - B$ $K = \frac{b'_{\%}}{0,3906 - b'_{\%}}$ $= \frac{b'_{\%}}{0,3906}$
I	$121,4^\circ$	1	0	$118,70^\circ$	0,05	$B_0 = 0,00017$ [$= B$]	$A = 0,3904$
		2	0	$118,75$	0,00	$B_0 = 0,00000$ [$= B$]	$A = 0,3906$
		1 u. 2	∞	$118,55$	5,20	$b'_{\%} = 0,01775$	$K = 0,0454$
II	$131,1^\circ$	1	0	$118,50$	0,25	$B_0 = 0,00085$ [$= B$]	$A = 0,3897$
		2	0	$118,20$	0,55	$B_0 = 0,00188$ [$B = 0,00187$]	$A = 0,3887$
		1 u. 2	∞	$112,50$	6,25	$b'_{\%} = 0,02193$	$K = 0,0546$
III	$140,6^\circ$	1	0	$117,50$	1,25	$B_0 = 0,00427$ [$B = 0,00422$]	$A = 0,3864$
		2	0	$118,00$	0,75	$B_0 = 0,00256$ [$B = 0,00254$]	$A = 0,3881$
		1 u. 2	∞	$111,60$	7,15	$b'_{\%} = 0,02440$	$K = 0,0625$

Gruppe I. $T = 121,4^\circ$.

Reihe	t Erhitzungsdauer (Minuten)	Fp. Beobachteter Gefrierpunkt	δ Fp.-Änderung nach der Zeit t	z_0 g-Mol. $S_{\text{unlös.}}$ auf 100 g $S_{\text{lös.}}$	x Ungewandelte Menge $S_{\text{lös.}}$ (g-Mol.)	$\frac{k + k'}{2,303}$
1	(0)	(118,70°)				
	13	118,10	0,60°	0,00205	0,00204	[0,00432]
	30	117,80	0,90	0,00307	0,00305	0,00290
	54	117,30	1,40	0,00478	0,00472	0,00266
	77	116,90	1,80	0,00614	0,00605	0,00252
	110	116,45	2,25	0,00763	0,00753	0,00235
	144	115,90	2,80	0,00956	0,00933	0,00244
	185	115,55	3,15	0,01075	0,01046	0,00229
	235	114,75	3,95	0,01348	0,01303	0,00228
	415	113,95	4,75	0,01621	0,01557	0,00273
					Mittel:	0,00252
					Maximale Abweichung:	+ 15 %
2	(0)	(118,75°)				
	7	118,50	0,25°	0,00085	0,00085	[0,00317]
	23	118,05	0,70	0,00239	0,00237	0,00284
	42	117,50	1,25	0,00427	0,00422	0,00295
	58	117,10	1,65	0,00563	0,00555	0,00297
	83	116,70	2,05	0,00700	0,00687	0,00272
	103	116,40	2,35	0,00802	0,00786	0,00262
	121	116,20	2,55	0,00870	0,00851	0,00250
	143	116,05	2,70	0,00922	0,00900	0,00229
	182	115,50	3,25	0,01109	0,01079	0,00241
					Mittel:	0,00266
					Maximale Abweichung:	- 14 %

Gruppe II. $T = 131,1^\circ$.

1	(0)	(118,50°)				
	11	118,10	0,40°	0,00137	0,00136	[0,00286]
	24	117,40	1,10	0,00375	0,00372	0,00385
	39	116,70	1,80	0,00614	0,00605	0,00417
	62	115,90	2,60	0,00887	0,00868	0,00416
	77	115,40	3,10	0,01058	0,01030	0,00428
	93	115,20	3,30	0,01126	0,01095	0,00389
	109	114,85	3,65	0,01246	0,01207	0,00389
	136	114,20	4,30	0,01468	0,01415	0,00419
Mittel: 0,00406						
Maximale Abweichung: $\pm 5\%$						

Gruppe II. $T = 131,0^\circ$ (Fortsetzung).

Reihe	t Erhitzungsdauer (Minuten)	Fp. Beobachteter Gefrierpunkt	δ Fp.-Änderung nach der Zeit t	x_0 g-Mol. S _{unlös.} auf 100 g S _{lös.}	x Umgewandelte Menge S _{lös.} (g-Mol.)	$k + k'$ 2,803
2	(0)	(118,20°)				
	10	117,75	0,45°	0,00154	0,00153	[0,00377]
	19	117,25	0,95	0,00324	0,00322	0,00440
	30	116,85	1,35	0,00461	0,00455	0,00413
	45	116,30	1,90	0,00649	0,00638	0,00412
	64	115,85	2,35	0,00802	0,00786	0,00380
	85	115,10	3,10	0,01058	0,01030	0,00422

Mittel: 0,00113

Maximale Abweichung: -8% Gruppe III. $T = 140,6^\circ$.

1	(0)	(117,50°)				
	12	116,25	1,25°	0,00427	0,00422	0,00925
	25	115,15	2,35	0,00802	0,00786	0,00945
	44	113,80	3,70	0,01263	0,01223	0,01045
	64	112,90	4,60	0,01570	0,01510	0,01112
	88	112,15	5,35	0,01826	0,01745	0,01319
	113	111,70	5,80	0,01979	0,01884	(unbest.)
2	(0)	(118,00°)				
	8	117,20	0,80°	0,00273	0,00271	[0,00773]
	19	116,00	2,00	0,00683	0,00671	0,00910
	30	115,20	2,80	0,00956	0,00933	0,00883
	45	114,30	3,70	0,01263	0,01233	0,00882
	63	113,30	4,70	0,01604	0,01541	0,00968
	75	112,90	5,10	0,01741	0,01667	0,00980

Mittel: 0,00925

Maximale Abweichung: $+6\%$

Bei Gruppe III, Reihe 1 liegen jedenfalls Beobachtungsfehler vor, so daß der Wert $(k + k')$ mit zunehmender Zeit wächst und für $t = 113$ sogar unbestimmt wird.

Sieht man von dieser Reihe ab, so ist die Konstanz von $(k + k')$ in den fünf anderen Reihen derart, wie man sie nur immer bei solchen Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes erwartet. Ein ausgeprägter Gang, der auf eine andere Re-

aktionsgleichung hinwies, ist in keiner der Reihen zu bemerken. Die ersten Werte jeder Reihe sind naturgemäß viel ungenauer, weil hier die Versuchsfehler im Verhältnis zu den kleinen beobachteten Gefrierpunktsänderungen relativ groß sind. Sie verteilen sich oberhalb und unterhalb der Mittelwerte und wurden bei der Mittelbildung, wie auch sonst üblich, ausgeschlossen. Auch bemerkt man von Gruppe I zu III eine Abnahme der maximalen Abweichung vom Mittel, ebenfalls wegen der durch die größeren Temperaturdifferenzen bedingten größeren Genauigkeit.

Es ist zwar auch bei den Versuchen Schaums nicht ausgeschlossen, daß sich bis zur und während der raschen Gefrierpunktsbestimmung etwas unlöslicher Schwefel in löslichen zurückbildete. Diese Mengen können aber infolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit, die aus den Versuchen selbst folgt, nur sehr gering gewesen sein und dürften höchstens bei der Gruppe III einen eben merklichen Einfluß haben, so daß $K_{140,6^\circ}$ vielleicht etwas zu klein ist.

Fig. 2 stellt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K von der Temperatur T dar. Die Kurve zeigt bei kleiner

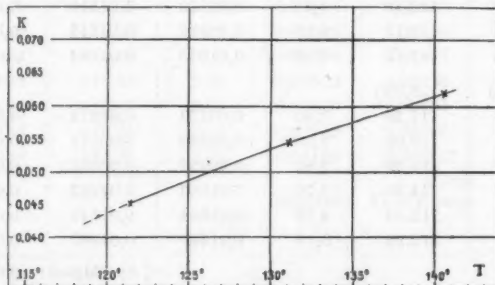


Fig. 2.

Extrapolation, daß schon beim Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels (119°) der Gleichgewichtsgehalt des flüssigen Schwefels an $S_{\text{unlös.}}$ einen merklichen Wert hat ($K=0,042$). Beim Siedepunkt wird voraussichtlich $S_{\text{lös.}}$ vollständig verschwinden (vgl. p. 3) und $K=\infty$ sein, so daß die Kurve parallel zur Ordinatenachse verläuft. Aus der Kurve der Fig. 2 kann das

natürlich nicht durch eine so weitgehende Extrapolation geschlossen werden; die geringe Krümmung im entgegengesetzten Sinne liegt innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

Wie weit die aus dieser K -Kurve folgenden Gleichgewichtsmengen von $S_{\text{unlös.}}$ ($100 K = P g S_{\text{unlös.}}$ auf $100 g S_{\text{lös.}}$) bei verschiedenen Temperaturen mit den nach der Lösungsmethode gefundenen übereinstimmen, geht aus folgender Zusammenstellung hervor; die Tabelle gibt zugleich einen Begriff von der Größe des Fehlers der Lösungsmethode:

T°	P	
	nach Smith ¹⁾	nach Schaum
114,5 („natürl. Gefrierpunkt“)	3,7	3,9 (extrapoliert)
130	4,2	5,4
140	5,6	6,2
150	6,7	7,0 (extrapoliert)

Fig. 3 zeigt, wie die umgewandelten Mengen x von $S_{\text{lös.}}$ mit der Zeit t bei den verschiedenen Erhitzungstemperaturen T für verschiedenen Anfangsgehalt B von $S_{\text{unlös.}}$ zunehmen.

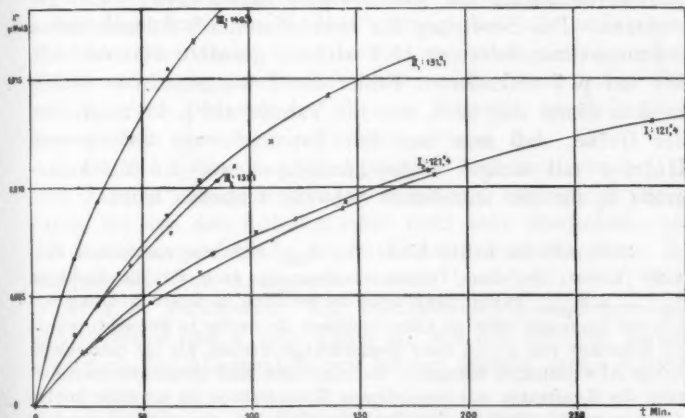


Fig. 3.

1) A. Smith u. W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 267. 1906; A. Smith u. C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 698, 704. 1907; 61. p. 206. 1907.

Als Resultat ergibt sich also, daß die Umwandlung im flüssigen Schwefel nach dem Schema einer unvollständigen, umkehrbaren *Reaktion erster Ordnung* verläuft¹⁾; die *Molekulargröße ist gleich für die lösliche wie für die unlösliche Modifikation*. Es findet weder Assoziation noch Dissoziation statt, sondern die *Umwandlung ist intramolekular* und beruht vermutlich auf einem Bindungs- und Valenzwechsel innerhalb des Moleküls.

Entnimmt man aus den Bestimmungen der Gefrierpunkts- erniedrigung und Siedepunkterhöhung (vgl. p. 8) für den *löslichen* Schwefel die Molekulargröße S_8 , so folgt aus dem eben erbrachten Nachweise, daß die Reaktion monomolekular ist, auch für den *unlöslichen* Schwefel die Molekulargröße S_8 , in Übereinstimmung damit, daß die Molekulargröße des Schwefeldampfes im Temperaturbereiche des flüssigen Schwefels S_8 ist (vgl. p. 11). Zur Bestätigung dieses Resultates kann die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes von $S_{unlös.}$ durch Smith und Holmes dienen. Diese fanden bei den auf p. 10 erwähnten Versuchen die Anzahl der Atome im Molekül $S_{unlös.}$ zu 7,7. Dabei wurde zur Berechnung der molekularen Gefrierpunkts erniedrigung als Schmelzwärme nach Person²⁾ 9,37 genommen. Bei Benutzung der neubestimmten³⁾ Schmelzwärme des monoklinen Schwefels 10,4 wird die gesuchte Atomzahl 6,9. Die auf p. 7 diskutierten Fehler der Lösungsmethode wirken in dem Sinne und sind, wie die Tabelle auf p. 17 zeigt, von der Größe, daß man aus den Versuchen von Smith und Holmes mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Molekulargröße S_8 für den unlöslichen Schwefel schließen kann.

1) Obwohl die aktive Masse von $S_{lös.}$ sich nur um einige Prozente ändert, ist diese Ordnungsbestimmung auch für die Richtung $S_{lös.} \rightarrow S_{unlös.}$ gültig; denn wenn die Reaktion in dieser Richtung von höherer Ordnung wäre (es käme höchstens die zweite in Betracht), würde die Konstanz von $(k+k')$ mehr beeinträchtigt werden, als die tatsächlichen Abweichungen betragen. Es wäre dann eine systematische Änderung der Konstanten mit zunehmender Konzentration zu erwarten infolge der Anwendung einer falschen Reaktionsgleichung; ein solcher Gang läßt sich aber nicht erkennen.

2) C. C. Person, Ann. chim. phys. (8) 21. p. 295. 1847; Pogg. Ann. 74. p. 409 u. 509. 1849.

3) Vgl. Abhandlung III dieser Folge.

Bei der Umwandlung $S_{\text{l6el.}} \rightleftharpoons S_{\text{unl6el.}}$ liegt „chemische Isomerie“ vor im Sinne der Klassifikation von Schaum¹⁾, und zwar chemische „Metamerie“, da die chemischen Einzelmolekeln ohne Änderung der Molekulargröße modifiziert werden. Die beiden kristallisierten Schwefelformen, der rhombisch-oktaedrische und der monoklin-prismatische, stehen dagegen zueinander im Verhältnis der „physikalischen Isomerie“, unterscheiden sich also durch die Verschiedenheit der gesetzmäßigen Anordnung ihrer Moleküle im Raume, wobei auch verschieden große Molekularkomplexe vorhanden sein können; beim Schmelzen und Lösen verschwindet diese Anordnung, und es entstehen identische Schmelzflüsse und Lösungen als Beweis dafür, daß die Moleküle an sich in diesen beiden kristallisierten Formen identisch sind. Erst die Umwandlung im flüssigen Schwefel greift in den Aufbau des Moleküls selbst ein, da man hier von einer gesetzmäßigen Anordnung der Moleküle nicht mehr reden kann.

Eine analoge Erscheinung kennt man in der *Tautomerie* gewisser flüssiger organischer Stoffe, wo sich das Gleichgewicht im Gemisch beider Isomere sehr schnell einstellt. So verläuft z. B. die gegenseitige Umwandlung der beiden Hexachlor- α -keto-R-pentene, wie Küster²⁾ gezeigt hat, als umkehrbare Reaktion erster Ordnung im homogenen System nach derselben Reaktionsformel, wie die hier untersuchte unvollständige Reaktion erster Ordnung im flüssigen Schwefel, ebenfalls ohne Anwesenheit eines fremden Lösungsmittels.

Für die *Umwandlungsgeschwindigkeit* sind auch von Smith und Carson³⁾ einige Messungen ausgeführt worden mit Resultaten, die von den Schaumschen nicht sehr abweichen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit im flüssigen Schwefel durch die Anwesenheit von *Katalysatoren* stark beeinflusst wird⁴⁾ (SO_2 wirkt z. B. verzögernd, NH_3 beschleunigend), so hängen die Werte von k und k' sehr davon ab, wie der Schwefel gerade bezüglich der Anwesenheit von kleinen Mengen dieser Kataly-

1) K. Schaum, Die Arten der Isomerie, Marburg 1897.

2) F. W. Küster, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 161. 1895.

3) A. Smith u. C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 689. 1907.

4) Vgl. die zitierten Arbeiten von Smith und seinen Mitarbeitern.

satoren beschaffen ist. Unabhängig davon bestätigt sich aber auch bei dieser Reaktion die Regel, daß durch eine Temperaturerhöhung von 10° die Geschwindigkeit ungefähr auf das Doppelte ansteigt.¹⁾ Auf die Gleichgewichtskonstante K haben solche Katalysatoren keinen Einfluß, da sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten un geändert lassen.

7. Neue Gleichgewichtsmessungen nach der Gefrierpunktmethode; Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels.

Wenn auch die Gleichgewichtskonstanten nach den Versuchen Schaums den richtigen Werten jedenfalls bei weitem näher kommen als die Smithschen Zahlen, so ist doch die

Differenz beider Reihen (vgl. die Tabelle auf p. 17) so erheblich, daß Neubestimmungen wünschenswert erschienen. Auch war für die später zu beschreibenden Versuche über den Einfluß des Lichtes auf das Gleichgewicht die Messung vergleichbarer Dunkelgleichgewichtskonstanten erforderlich. Da hierbei die Gefrierpunktmethode angewendet werden sollte, war auch der Erstarrungspunkt von reinem, löslichem, flüssigem Schwefel neu zu bestimmen; denn die Resultate von Schaum und Smith für diese Temperatur differieren um $0,5^{\circ}$.

Versuchsanordnung: Der elektrisch geheizte Flüssigkeitsthermostat (Fig. 4) mit etwa 1 Liter Füllung bestand aus einem Becherglase von 23 cm Höhe und 8,5 cm Weite, das,

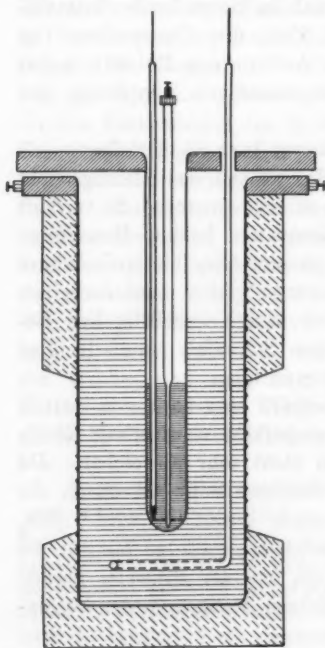


Fig. 4.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theor. und physik. Chem. 2. Aufl. 1. p. 224. 1901.

unter Aussparung zweier gegenüberliegender Fenster¹⁾ von 8 cm Höhe und 2 cm Breite, außen mit Stanniol und Asbestpapier belegt und mit einer Heizspirale von 0,5 mm dickem Konstantandraht bei 6—7 mm Windungsabstand umwickelt war. Nach außen umgaben den Ofen mehrfache, durch Drahtringe festgehaltene Astbestschichten. Am unteren Ende steckte er in einer Pappkapsel und oben in einem mit Gips befestigten Korkringe, der die beiden Klemmschrauben zur Stromzuführung trug. Fig. 4 stellt einen Vertikalschnitt längs einer, die beiden Fenster enthaltenden Ebene dar.

Als Thermostatenflüssigkeit wurde *Glyzerin* (bidest. pur. 31° von Gehe & Co. in Dresden) verwendet. Die Heizung geschah mit Akkumulatorenstrom von 60 Volt; die Stromstärke war 1,6 Amp. für 120°. Der Thermostat stand auf einem Dreifuß und war bei fester Montierung des Reaktionsgefäßes und Rührwerkes leicht nach unten abzuheben. Zur Einstellung der Ofentemperatur diente eine Schieberrheostat, der mit der Hand so reguliert werden konnte, daß die Temperaturschwankungen um das Mittel herum in beliebig langer Zeit nicht mehr als $\pm 0,1^\circ$ betrugen.

Als *Reaktionsgefäß* wurde ein Reagensrohr von 2 cm Weite und 20 cm Länge gewählt, das in einer dem Thermostaten als Deckel dienenden Korkscheibe hing. Die Höhe der Schwefelfüllung war bei eintauchendem Rührer und Thermometer 8 cm.

Um die zur Gleichmäßigkeit und Konstanz der Temperatur notwendige Durchrührung im Glyzerinbade mit einer intensiven Rührung des Schwefels im Reaktionsgefäße verbinden zu können,

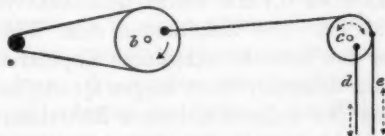


Fig. 5.

wurde folgendes *Rührwerk* (Fig. 5) konstruiert: Ein kleiner Wechselstrommotor (a) versetzte eine Holzscheibe (b) in Um-

1) Für die Versuche über die Lichtwirkung; vgl. Abhandlung II dieser Folge.

drehung, von der aus an einer exzentrischen Kurbel mit Schlinge eingehängt, eine Schnur zur Peripherie einer zweiten Holzrolle (c) lief, an der sie befestigt war, so daß die erste Rolle beim Rotieren die zweite hin und her drehte und so die Rührer auf und ab bewegte. Diese hingen, mit Messinggewichten beschwert, an Schnüren, der innere für den Schwefel (d) an einem exzentrischen Zapfen, der äußere für das Glyzerin (e) an der Peripherie der Rolle, so daß entsprechend der verschiedenen Höhe der zu rührenden Flüssigkeiten verschiedene Hubhöhen erzielt wurden. Die Rührer selbst waren 4 mm dicke Glasstäbe und wurden, um Schlenkern zu vermeiden, durch Laufschienen aus Messing in ihrer Bewegungsrichtung gehalten. Der Glyzerinrührer war unten zu einem Ring gebogen, der das Reaktionsgefäß bequem umfaßte. Der Schwefelrührer trug unten einen eingeschmolzenen dicken Platindraht, aus mehreren Drähten zusammengedrillt, der zu einer Schraube mit zwei Windungen gebogen war und das in der Mitte des Ganzen befindliche Thermometer umgab; die Platinwindungen gingen dicht an der Glaswand auf und ab. Die Rührergeschwindigkeit war etwa eine Hebung und Senkung in der Sekunde.

Die Temperaturmessung geschah mit einem *Platinwiderstandsthermometer* aus *Quarzglas* von W. C. Heraeus (Hanau). Der 0,06 mm starke Widerstandsdraht aus reinem Platin ist auf ein etwa 6 cm langes Stäbchen aus Quarzglas aufgewickelt und in ein dünnwandiges Röhrchen von 4 mm äußerem Durchmesser so eingeschmolzen, daß er, in Quarzglas eingebettet, nur durch eine etwa 0,1 mm dünne Quarzhaut von der Oberfläche getrennt ist. Die Zuleitungen zum Widerstandsdraht sind aus Silber und befinden sich, durch Kapillaren voneinander isoliert, in einem dickeren, 20 cm langen Quarzglasrohr, welches die Fortsetzung des aufgeschmolzenen Röhrchens bildet. Als Abschluß dient oben ein Hartgummikopf mit zwei Anschlußklemmen. Der Widerstand ist $25\ \Omega$ bei 0° . Das Thermometer tauchte ohne Schutzrohr direkt in den Schwefel ein.

Wesentlich ist bei den Heraeusschen Widerstandsthermometern, daß ihre große Abkühlungskonstante eine hohe *Strombelastung* erlaubt und daher große Meßgenauigkeit ermöglicht. Bei der hier benutzten Anordnung wurde mit einer Strom-

stärke im Thermometer von 0,032 Amp. gearbeitet. Dem entspricht nach den Angaben von Heraeus, wenn sich das Thermometer in Flüssigkeit befindet, eine Erwärmung von etwa 0,006°.

Der Widerstand des Thermometers wurde in der Wheatstoneschen Brückenordnung gemessen und die Genauigkeit so eingerichtet, daß 0,01° noch sicher bestimmt werden konnte. Zu dem Zwecke mußte die Widerstandsmessung auf 0,00003 Proz. genau ausgeführt werden. Dies ließ sich dadurch erreichen, daß an den beiden Enden des Meßdrahtes einer Brückenwalze vom Widerstande 15,975 Ω zwei Nickelindrahtrollen angeschaltet waren, die zusammen in einem Glasrohr in Paraffin steckten. Da der Widerstand von jeder der beiden Zusatzspulen das 4,5fache von dem des Meßdrahtes war, stieg die ursprüngliche Meßgenauigkeit so auf das 10fache. Als Nullinstrument diente ein Deprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer mit objektivem Lichtzeiger, wodurch die Temperaturablesung sehr bequem wurde. Die Vergleichsnormale für alle Bestimmungen mit dem Widerstandsthermometer war eine in Paraffin und Glas eingebettete Nickelindrahtspule von 32,695 Ω ; sie wurde durch Vergleich mit einem neuen Präzisionsrheostaten gemessen und später kontrolliert. Ein Wasserbad sorgte, wenn nötig, für konstante Temperatur der Spule.

Zur Eichung wurde ein von der P. T. R. geprüftes und an die Gasthermometerskala angeschlossenes *Normalquecksilberthermometer* mit einer Genauigkeit der Ablesung von $\pm 0,01^\circ$ benutzt. Beide Instrumente befanden sich in einem gut gerührten Paraffinölbade in einem elektrischen Ofen. Die Strombelastung des Widerstandsthermometers war wie bei den Versuchen 0,032 Amp. Es wurden zwischen 113° und 122,5° an acht Punkten je zehnmal die Stellung der Walze und die zugehörige Temperatur notiert und daraus durch Mittelbildung und lineare Interpolation eine Tabelle aufgestellt, aus der sich jederzeit schnell die Temperatur nach den Angaben der Walze entnehmen ließ. Von einer absoluten Eichung durch Bestimmung des Widerstandes an mindestens drei Fixpunkten und Berechnung der Temperatur nach der quadratischen Formel wurde abgesehen, da die Vergleichungsmethode im vorliegenden

Falle bequemer war und jedenfalls an Genauigkeit hinter der absoluten Eichung nicht zurückstand.

Der *Schwefel* (sulfur crist. puriss. von Gehe & Co. in Dresden, aus Schwefelkohlenstofflösung kristallisiert) wurde fein gepulvert in das gut gereinigte Reaktionsgefäß gefüllt. Die Schmelzung geschah entweder vor der Einsetzung in den Thermostaten mit der Bunsenflamme bei vorübergehender Erhitzung auf 140° oder erst im Thermostaten selbst, so daß sich das Gleichgewicht zwischen $S_{\text{lös.}}$ und $S_{\text{unlös.}}$ bald von oben, bald von unten einstellte. Die Temperatur wurde in regelmäßigen zeitlichen Zwischenräumen abgelesen und nötigenfalls durch Veränderung des Vorschaltwiderstandes reguliert. Zur Gefrierpunktsbestimmung wurde der Ofen schnell nach unten abgenommen und durch ein Becherglas von gleicher Größe ersetzt, in dem sich Glyzerin befand, das mit der Bunsenflamme auf etwa 110° vorgeheizt war. Das Rührwerk des Thermostaten besorgte dann auch die Rührung dieses Bades während der Gefrierpunktsbestimmung. In der Regel trat eine Unterkühlung von mehreren Graden ein, nach deren Aufhebung das Thermometer längere Zeit konstante Temperatur anzeigte, um dann noch vor vollendeter Erstarrung weiter zu fallen. Wenn die Unterkühlung mehr als 4° unter dem erwarteten Gefrierpunkt erreicht hatte, wurde die Erstarrung durch Hineinwerfen eines Kristallsplitters ausgelöst. Solche monokline Schwefelkristalle waren stets auf Vorrat in dem dauernd geheizten Gefrierbade von 110° .

Versuche und Resultate. Als Erstarrungspunkt des reinen, löslichen flüssigen Schwefels zu monoklinem fand Schaum¹⁾ $118,75^{\circ}$; die Probe auf vollständige Löslichkeit wurde jedoch nicht gemacht, so daß, da doch etwas $S_{\text{unlös.}}$ beim Schmelzprozeß entstanden sein konnte, der richtige Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels wahrscheinlich etwas höher liegt. Smith und Holmes²⁾ extrapolierten aus der experimentell bestimmten Kurve für die Abhängigkeit des Erstarrungspunktes von der gelösten Menge $S_{\text{unlös.}}$ den Erstarrungspunkt des reinen

1) K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 18. 1899.

2) A. Smith u. W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 469. 1903.

Lösungsmittels $S_{\text{lösl.}}$ zu $119,25^\circ$. Diese Zahl ist nicht sehr genau, da die verwendete Methode nur eine annäherungsweise Bestimmung des Gehalts an $S_{\text{unlösl.}}$ gestattete. Die Differenz von $0,5^\circ$ zwischen den beiden Zahlen wird sich zum Teil auch durch Unterschiede in der Eichung der verwendeten Thermometer erklären lassen.

Zur Neubestimmung wurde der fein gepulverte Schwefel in einem Reagensglase zusammen mit dem Platinthermometer zunächst mehrere Stunden in einem Glycerinbade auf 100 bis 110° erwärmt. Die Umwandlung in monoklinen Schwefel tritt schon sehr bald ein, was man daran erkennt, daß das weißgelbe Pulver dunkler wird und infolge der Ausdehnung bei der Umwandlung fester zusammenbackt. Man könnte vielleicht vermuten, daß sich bei diesen Temperaturen auch im kristallisierten Schwefel $S_{\text{unlösl.}}$ bildete, da die Extrapolation der Gleichgewichtskurve des flüssigen Schwefels bei 110° eine merkliche Gleichgewichtskonzentration an $S_{\text{unlösl.}}$ ergibt. Es war jedoch selbst nach 18 stündiger Erhitzung auf 110° eine solche Umwandlung nicht konstatierbar; der Schwefel löste sich restlos in Schwefelkohlenstoff. Ebensowenig bildet sich durch den Druck beim Pulvern im Mörser unlöslicher Schwefel im kristallisierten. Die Schmelzpunktsbestimmung geschah dann im gut gerührten Glycerinthermostaten, der zuvor auf 122° konstant elektrisch geheizt war, indem die Temperatur alle 30 Sek. notiert wurde. Die beobachteten Zahlen waren:

Zeit (in $\frac{1}{2}$ Min.)	Temperatur	Zeit (in $\frac{1}{2}$ Min.)	Temperatur
0	110,49	6	118,12
1	112,25	7	118,93
2	113,85	8	118,95
3	115,29	9	119,09
4	116,67	10	119,27
5	117,47	11	119,44

Bei $118,95^\circ$ blieb die Temperatur längere Zeit stehen. Als Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels ergibt sich also mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstelgraden:

$118,95^\circ$.

Diese Zahl wird bestätigt durch eine nach vollständigem Schmelzen ausgeführte Bestimmung des Erstarrungspunktes

zu $118,87^\circ$. Die Erniedrigung von $0,08^\circ$ entspricht der in-
zwischen gebildeten Menge $S_{\text{unlös.}}$, da der Schwefel während
des Schmelzens etwa 15 Min. lang in dem Thermostaten von
 122° gewesen war.

Die Statik der Reaktion $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ hatte nach
Schaums Versuchen die Lage der Gleichgewichtskurve von
 $121,4^\circ$ bis $140,6^\circ$ ergeben (vgl. Fig. 2 auf p. 16). Die neu-
bestimmten Gleichgewichtskonstanten der folgenden Tabelle
reihen sich ausgezeichnet an die in der Tabelle auf p. 13
verzeichneten an.

T Erhitzungs- temperatur	Fp. Beobachteter Gefrierpunkt	Δ Erniedri- gung ($118,95 - \text{Fp.}$)	b'_p g-Mol. $S_{\text{unlös.}}$ auf 100 g $S_{\text{lös.}}$	$K = \frac{b'_p}{0,3906}$ Gleichgewichts- konstante
117,10°	114,39°	4,56°	0,01556	0,0398
118,07	114,24	4,71	0,01607	0,0411
119,55	114,15	4,80	0,01638	0,0419
119,60	114,10	4,85	0,01655	0,0424

Jede der mitgeteilten Zahlen stellt das konstante End-
resultat einer längeren Beobachtungsreihe dar. Zu 100 g
gleich 0,3906 g-Mol. $S_{\text{lös.}}$ (Molekulargröße S_8) gehört beim
Gleichgewichte:

$$b'_p = \frac{\Delta}{\Delta M} = \frac{\Delta}{293} \text{ g-Mol. } S_{\text{unlös.}}.$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist dann der Quotient der
molekularen Gleichgewichtskonzentrationen $[S_{\text{unlös.}}] = b'_p$ und
 $[S_{\text{lös.}}] = 0,3906$.

8. Die Reaktionswärme $S_{\text{lös.}} \rightarrow S_{\text{unlös.}}$.

Über die Energieänderung bei dieser Umwandlung, die
erfahrungsgemäß im Sinne der Bildung von $S_{\text{unlös.}}$ *endotherm*
verläuft (entsprechend van't Hoff's „Prinzip des beweglichen
Gleichgewichtes“) kann die Veränderlichkeit der Gleichgewichts-
konstante K mit der Temperatur Auskunft geben. Die Wärme-
tönung U bei der Umwandlung eines g-Moleküls (einschließlich
der hier verschwindend kleinen äußeren Arbeit) wird für ver-

dünnte Lösungen von der van't Hoff'schen Gleichung der Reaktionsisochore geliefert¹⁾:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{U}{RT^2}.$$

Man kann diese Gleichung ebenso wie das Massenwirkungsgesetz unbedenklich auf die flüssige Mischung der beiden Schwefelisomeren anwenden, da eine genügend verdünnte Lösung vorliegt. Der Fall ist ganz analog der elektrolytischen Dissoziation des Wassers, bei der sich durch die kalorimetrischen (Arrhenius, J. Thomsen) und Dissoziationsbeobachtungen (F. Kohlrausch und Heydweiller) eine vollkommene Bestätigung der van't Hoff'schen Formel zeigte.²⁾

Die Integration ergibt die Wärmetönung für die mittlere Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\frac{U_{T_1+T_2}}{2} = - \frac{1,985 \cdot 2,303 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ g.-kal. pro g.-Mol.}$$

Es war nach Schaum für

$$T = 273 + 121,4 = 394,4, \quad K = 0,0454,$$

$$273 + 131,1 = 404,1, \quad 0,0546,$$

$$273 + 140,6 = 413,6, \quad 0,0625,$$

woraus durch Zusammenfassung je zweier der drei K -Werte:

$$U_{126,3^\circ} = - 6000,$$

$$U_{131,0^\circ} = - 5390,$$

$$U_{135,9^\circ} = - 4700.$$

Die neuen Werte für K ergeben, wenn man $K_{117,10^\circ}$ mit dem Mittel aus $K_{119,55^\circ}$ und $K_{119,60^\circ}$ zusammennimmt:

$$T = 273 + 117,10 = 390,10, \quad K = 0,0398,$$

$$273 + 119,58 = 392,58, \quad 0,0422,$$

$$U_{118,34^\circ} = - 7180 \text{ g.-kal. pro g.-Mol. S}_8 (= 256 \text{ g}).$$

1) W. Nernst, Theor. Chem. 5. Aufl. p. 642. 1907.

2) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 2. Aufl. p. 228—230. 1905; J. H. van't Hoff, Vorles. über theor. u. physik. Chem. 1. 2. Aufl. p. 151 bis 153. 1901.

Daraus folgt als *Umwandlungswärme* $S_{\text{lös.}} \rightarrow S_{\text{unlös.}}$ für 1 g:

$$u_{118,34^\circ} = - 28.0 \text{ g-kal.}$$

Da die *spezifische Wärme* des unlöslichen Schwefels kleiner ist als die des löslichen¹⁾, so wird die *Umwandlungswärme mit steigender Temperatur abnehmen*, was sich qualitativ auch durch die Berechnung aus den *K*-Werten ergibt. Quantitativ ist dieser Unterschied wohl durch die Versuchsfehler stark übertrieben; denn die Genauigkeit der berechneten *U*-Werte ist nicht groß.

Eine exakte Kontrolle mit den bei gewöhnlicher Temperatur kalorimetrisch gemessenen Werten dieser Wärmetönung ist daher unmöglich, zumal die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen, bei den Messungen mitspielenden Wärmetönungen nicht berücksichtigt werden können, und die berechneten *U*-Werte auch noch die unbekannte Mischungswärme enthalten. Immerhin ist ein Vergleich nicht ohne Interesse.

Eine direkte Messung der *Umwandlungswärme* $S_{\text{unlös.}} \rightarrow S_{\text{lös.}}$ bei 18,5° hat M. Berthelot²⁾ versucht. Er fand, indem er Schwefelwasserstoff und Alkohol zur Beschleunigung der Umwandlung anwandte, bei einem 35 Min. dauernden Kalorimeterversuche eine Wärmeentwicklung von 2,7 g-kal. pro Gramm Schwefel. Da der Temperaturanstieg im Kalorimeter nur 0,096° betrug, ist die Genauigkeit des Resultates gering. Für die Umwandlung des entstandenen amorphen löslichen Schwefels in rhombischen ergab sich aus der Differenz der Lösungswärmen in Schwefelkohlenstoff eine *Wärmeabsorption* von 2,6 g-kal. pro Gramm, während man erwarten sollte, daß eine

1) J. Dussy, vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen 3. Aufl. p. 386. 1905; J. Heinrichs, Diss. Bonn 1906. p. 43; A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 90. 1907; Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1906. p. 202. Die Beobachtung von J. Classen (Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. 6. p. 115. 1888), daß der auf höherer Temperatur gewesene Schwefel bei 120–130° zunächst eine beträchtlich höhere spezifische Wärme hat, allmählich aber wieder die ihm zukommende kleinere spezifische Wärme annimmt, erklärt sich durch die Abgabe der *Umwandlungswärme* $S_{\text{unlös.}} \rightarrow S_{\text{lös.}}$ an das Kalorimeter.

2) M. Berthelot, Compt. rend. 70. p. 941. 1870; Ann. de chim. et phys. (4) 26. p. 462. 1872.

Wärmeentwicklung stattfinden würde gleich der Summe der Erstarrungswärme des löslichen flüssigen Schwefels zu monoklinem (10,4)¹⁾ und der Umwandlungswärme des monoklinen in den rhombischen Schwefel (2,4).²⁾ Diese merkwürdigen Diskrepanzen harren noch der Aufklärung. Die Bemerkung von M. Roloff³⁾, daß der monokline Schwefel beim Belichten unter Freiwerden von 23 kal. in die amorphe Form übergehe, beruht, wie bereits Schaum⁴⁾ bemerkte, auf einem Irrtum und entbehrt des experimentellen Beleges; sie ist auch leider in Eders „Photochemie“⁵⁾ übergegangen. Direkte Messungen der Umwandlungswärme $S_{\text{unlös.}} \rightarrow S_{\text{lös.}}$ stoßen sowohl im flüssigen Schwefel wie bei gewöhnlicher Temperatur auf ganz erhebliche Schwierigkeiten. Versuche, die ich bei Zimmer-temperatur mit Ammoniak als Katalysator anstellte, haben bis jetzt noch nicht zu brauchbaren Resultaten geführt.

Indirekt hat J. Thomsen⁶⁾ die Wärmetönung bei der Umwandlung von weichem, amorphem Schwefel, wie er aus H_2S mit J gefällt wird, in rhombischen Schwefel zu:

2010 g-kal. pro g-Atom S (= 32 g),

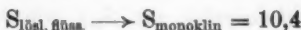
das ist:

62,8 g-kal. pro g S

gefunden. Da diese Zahl als Differenz der Bildungswärme von H_2S aus den beiden Modifikationen nur wenige Prozente der gemessenen Wärmemenge beträgt, ist ihre Zuverlässigkeit nur gering. Sie enthält außer der gesuchten Umwandlungswärme



noch die Erstarrungswärme



1) Vgl. Abhandlung III dieser Folge.

2) J. N. Brönstedt, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 374. 1906.

3) M. Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 26. p. 248. 1898.

4) K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 21. 1899.

5) J. M. Eder, Photochemie, p. 95. Halle 1906.

6) J. Thomsen, Systemat. Durchführ. thermochem. Untersuch., ed. J. Traube, Stuttgart 1906. p. 141.

und die Umwandlungswärme

$$S_{\text{monoklin}} \longrightarrow S_{\text{rhombisch}} = 2,4,$$

so daß, abzüglich der beiden letzteren,

$$u = -50$$

wird.

Petersen¹⁾ fand aus der Differenz der Wärmetönungen, die beim Lösen von rhombischem und gefällttem amorphem unlöslichem Schwefel in Brom auftraten:

$$S_{\text{unlös.}} \longrightarrow S_{\text{rhomb.}} = 910 \text{ g-kal. pro g-Atom S (= 32 g),}$$

das ist:

$$28,4 \text{ g-kal. pro g S.}$$

Zieht man auch hier, wie bei der Thomsenschen Zahl, die Wärmetönungen der Zwischenstufen ab, so wird:

$$u = -15,6.$$

Wegen der Unsicherheit der Methoden von Thomson und Petersen und aus den auf p. 28 angegebenen Gründen lassen sich die einzelnen Werte für u nur schlecht vergleichen. In Vorzeichen und Größenordnung findet jedoch Übereinstimmung statt, und der berechnete Wert liegt zwischen den beiden gemessenen, näher an dem relativ genaueren von Petersen.

Zusammenfassung.

1. Zur Erklärung der anomalen Vorgänge im flüssigen Schwefel ist eine *umkehrbare, isomere Umwandlung* $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ anzunehmen, die als *unvollständige Reaktion erster Ordnung* in homogenem System verläuft, derart, daß das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten von $S_{\text{unlös.}}$ verschoben wird.

2. Die *Molekulargröße* von $S_{\text{lös.}}$ wie von $S_{\text{unlös.}}$ ist S_8 . Es liegt also weder Assoziation noch Dissoziation vor, sondern eine *intramolekulare Umwandlung ohne Änderung des Molekulargewichtes* (chemische Metamerie).

3. Die *Gleichgewichtskonstanten* und *Geschwindigkeitskoeffizienten* bis 140° wurden nach Schaums Versuchen berechnet

1) E. Petersen, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 611. 1891.

und in Übereinstimmung mit der Anwendung des *Massenwirkungsgesetzes* auf die vorliegende Reaktion befunden.

4. Die *Gleichgewichtskonstanten* zwischen 117,1 und 119,6° wurden nach der Gefrierpunktmethode neu bestimmt.

5. Die Bestimmung des *Schmelzpunktes* von reinem monoklinem Schwefel ergab 118,95°.

6. Die *Umwandlungswärme* $S_{\text{flüss. lösl.}} \rightarrow S_{\text{flüss. unlös.}}$ wurde aus den Neubestimmten Gleichgewichtskonstanten berechnet zu:

$$u_{118,94^{\circ}} = -28,0 \text{ g-kal. pro Gramm Schwefel.}$$

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Februar 1909.

(Eingegangen 20. Februar 1909.)

**2. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. II.
Die Wirkung des Lichtes auf das Gleichgewicht
im flüssigen Schwefel;
von Albert Wigand.**

In der vorangehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß sich die Gesetze der *chemischen Statik und Kinetik* mit Erfolg auf das *Gleichgewicht* zwischen den beiden Bestandteilen des flüssigen Schwefels anwenden lassen. Das Mengenverhältnis der in Schwefelkohlenstoff löslichen und der unlöslichen Modifikation ist nach Einstellung des Gleichgewichtes in reinem flüssigen Schwefel bei Atmosphärendruck allein von der Temperatur abhängig, und zwar derart, daß die Gleichgewichtskonzentration von $S_{\text{unlös.}}$ mit der Temperatur zunimmt. Die isomere Umwandlung:



ist umkehrbar und verläuft nach Art einer unvollständigen Reaktion erster Ordnung in homogenem System, also ohne Änderung der Molekulargröße S_8 .

Diese Aufschlüsse über die chemische Statik und Kinetik der Umwandlung im flüssigen Schwefel beziehen sich auf das Verhalten im *Dunkeln*. Bei *Belichtung* werden die Reaktionskonstanten voraussichtlich wesentlich andere sein, da die Belichtung wie die Temperatursteigerung zugunsten der Bildung von $S_{\text{unlös.}}$ wirkt.

Wie zuerst Versuche mit *Lösungen* von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zeigten¹⁾, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, wo die Gleichgewichtskonzentration von $S_{\text{unlös.}}$ im Dunkeln praktisch unendlich klein ist, durch Belichtung meßbare Mengen unlöslichen Schwefels gebildet und ausgeschieden, die sich im Dunkeln wieder in löslichen Schwefel zurückbilden. Wirksam

1) A. Lallemand, *Compt. rend.* 70. p. 182. 1870; M. Berthelot, *Compt. rend.* 70. p. 941. 1870; *Ann. de chim. et phys.* [4] 26. p. 462. 1872; G. A. Rankin, *Journ. phys. chem.* 11. p. 1. 1907.

sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Außer Sonnenlicht gibt auch elektrisches und Magnesiumlicht eine gute Wirkung.

Zum Nachweise der Lichtwirkung auf *flüssigen* Schwefel beschreibt Berthelot (l. c.) folgenden Versuch: Man kann auch oktaedrischen Schwefel bei einer Temperatur von 180° schmelzen und ihn dann langsam unter der Einwirkung der Sonne erstarren lassen; nach der Kristallisation ist die Oberfläche des Schwefels mit einem Häutchen von unlöslichem Schwefel überzogen. Wenn man im Dunkeln unter gleichen Bedingungen arbeitet, tritt die Umwandlung nicht in merkbarer Menge ein.“ Die Wiederholung dieses scheinbar so einfachen Nachweises der Lichtwirkung ist mir allerdings nicht gelungen, selbst bei Anwendung der Mittagssonne im Juli und intensiven Bogenlichtes in 15 cm Abstand von der Schwefeloberfläche.

Es sollte daher durch neue Versuche die Frage entschieden werden, wie sich das Gleichgewicht $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ bei Belichtung verhält. Vermutlich hat man es hier mit einer umkehrbaren photochemischen Reaktion zu tun, deren quantitatives Studium für die theoretische Photochemie von großem Interesse wäre, da in einem solchen photochemischen Gleichgewichte das Licht entgegen der Affinität Arbeit leistet.

Versuchsordnung. Die ersten Versuchsreihen ließen wegen ungenügender Temperaturkonstanz der verwendeten Thermostaten und zu geringer Belichtungsintensität den Lichteffect nur andeutungsweise erkennen. Für die letzten, erfolgreicheren Messungen wurde die in der ersten Abhandlung (p. 20—24) beschriebene Versuchsordnung gebraucht.

Die beiden *Fenster* des Thermostaten ermöglichten eine Belichtung des im Innern befindlichen Reaktionsgefäßes von zwei Seiten. Die Schattenwirkung der über die Fenster laufenden Drahtwindungen war unwesentlich.

Das *Reaktionsgefäß*, dessen Dimensionen so gewählt waren, daß das Volumen des Schwefels im Verhältnis zu seiner Oberfläche möglichst klein wurde, hing in passender Höhe, so daß sein unterer Teil sich genau zwischen den beiden Fenstern befand und auf eine Länge von 8 cm von den beiden Fenstern aus direkt und auch durch Reflexion von der mit Stanniol

belegten Ofenwand allseitig bestrahlt werden konnte. Die Füllhöhe des Schwefels im Reaktionsgefäße war bei eintauchendem Rührer und Thermometer ebenfalls 8 cm, so daß das gesamte in den Ofen eintretende Licht, da es durch Kondensorlinsen vor den Bogenlampen annähernd parallel gemacht wurde, den Schwefel passieren mußte.

Das als Thermostatenflüssigkeit verwendete *Glyzerin* ist für photochemische Versuche gut geeignet, da es außer im Ultrarot erst weit im Ultraviolett absorbiert¹⁾ und daher alles wirksame Licht, was das Glas passiert unverändert durchläßt. Die Füllung wurde von Zeit zu Zeit erneuert, da sich bei längerem Gebrauche infolge der Erhitzung eine schwache Trübung und Gelbfärbung bemerklich machte.

In Fig. 4 der ersten Abhandlung sind die Rührerstäbe zur schematischen Darstellung zwischen den Fenstern gezeichnet; in Wirklichkeit liefen sie seitlich, um dem Reaktionsgefäß kein Licht wegzunehmen.

Die Heizstromstärke des Ofens war während der Belichtung infolge der Erwärmung durch die Bogenlampen für dieselbe Temperatur wesentlich geringer als bei den Dunkelversuchen. Die Temperaturkonstanz konnte bei den Lichtversuchen nicht weiter getrieben werden als auf $\pm 0,6^\circ$, was aber für die vorliegenden Zwecke vollkommen ausreichte.

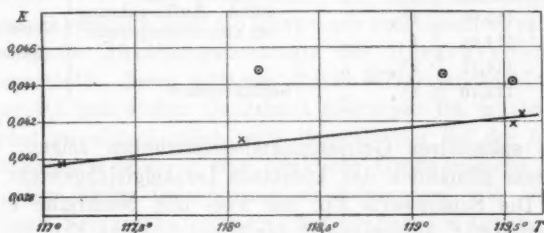
Als *Lichtquellen* dienten zwei Wechselstrombogenlampen, die eine von Hand regulierbar (35 Volt, 20—25 Amp.), die andere selbstregulierend (Differentiallampe von Schuckert; 30 Volt, 30 Amp.), mit 20 mm dicken Dochkohlen. Die Strahlen wurden durch Kondensorlinsen annähernd parallel gemacht und aufeinander zu gerichtet. Zwischen beiden Lampen war der Ofen so aufgestellt, daß das Reaktionsgefäß, soweit es mit Schwefel gefüllt war, durch die Fenster vollständig vom Lichte getroffen wurde. Der Abstand des selbstregulierenden und des handregulierten Lichtbogens von den zugehörigen Fenstern war 19 und 17 cm.

Versuche und Resultate. Die mitzuteilenden Lichtversuche beziehen sich auf eine $2\frac{1}{4}$ stündige Doppelbelichtung. Von einer Variierung der Belichtungszeit und anderer Versuchs-

1) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 3. p. 401. 1905.

bedingungen, sowie von der theoretischen Verwertung der Resultate wurde vorläufig abgesehen, da der Lichteffect wegen seiner Kleinheit bei dem vorliegenden, nicht sehr günstigen Verhältnis der Oberfläche des Schwefels zu seinem Volumen ein quantitatives Studium noch nicht lohnt. Die Versuche sollen mit veränderter Anordnung fortgesetzt werden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate für die im Lichte veränderten Gleichgewichtskonstanten K_L :

T Erhitzungs- temperatur	Fp. Beobachteter Gefrierpunkt	Δ Erniedri- gung (118,95 - Fp.)	b_{90}' g-Mol. $S_{\text{unlös.}}$ auf 100 g $S_{\text{lös.}}$	$K_L = \frac{b_{90}'}{0,3906}$ Gleichgewichts- konstante
118,17°	118,82°	5,13°	0,01751	0,0448
119,17	118,85	5,10	0,01741	0,0446
119,55	118,90	5,05	0,01724	0,0441



Die Figur stellt graphisch die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Erhitzungstemperatur T dar. Die in der ersten Abhandlung (p. 26) bestimmten Dunkelgleichgewichtskonstanten K sind mit \circ bezeichnet, die gefundenen Werte K_L für das Gleichgewicht im Lichte mit \times .

Bei 118° wird die Gleichgewichtskonzentration von $S_{\text{unlös.}}$ unter den vorliegenden Versuchsbedingungen etwa um 10 Proz. vermehrt. Das entspricht dem Dunkelgleichgewicht einer um etwa 3° höheren Temperatur. Nimmt man an, daß das Lichtgleichgewicht in allen drei Fällen eingestellt war, so folgt, daß die Gleichgewichtsverschiebung für gleiche Lichtintensität bei tieferer Temperatur größer ist als bei höherer. Bei der Fällung des Schwefels aus Schwefelkohlenstofflösungen durch

das Licht¹⁾ und auch bei anderen photochemischen Reaktionen hat man dasselbe Verhalten beobachtet.

Es seien noch die Dunkelbeobachtungen der Versuchsreihe für den dritten der in der vorstehenden Tabelle angeführten Lichtversuche im Detail mitgeteilt, um an einem Beispiele zu zeigen, wie sich das Dunkelgleichgewicht vorher und nachher einstellte:

<i>T</i>	Fp.	Erhitzungs- dauer	Bemerkungen	
—	115,42°	0	Anfangsversuch	} Vorreihe (dunkel)
119,62°	114,34	2 ³ / ₄ Stunden		
119,62	114,16	3 "		
119,55	114,15	2 ¹ / ₄ "	Schlußversuch	
119,55	113,90	2 ¹ / ₄ "	Lichtversuch	} Nachreihe (dunkel)
119,67	115,61	2 "	Anfangsversuch (nach 12-	
119,44	115,09	1 ³ / ₄ "	stünd. Aufbewahrung	
119,68	114,64	4 "	bei Zimmertemperatur)	
119,71	114,11	2 ¹ / ₄ "		
119,60	114,10	2 ¹ / ₄ "	Schlußversuch	

Die sukzessiven Gefrierpunktsbestimmungen zeigen, wie das System allmählich das konstante Dunkelgleichgewicht erreicht. Die Schlußwerte Fp. der Vor- und Nachreihe differieren um 0,05°, entsprechend der etwas höheren Erhitzungstemperatur *T* der Nachreihe. Nach der Belichtung tritt der ursprüngliche Zustand im Dunkeln vollständig wieder ein, ohne daß sich die Bildung irgend eines irreversiblen Produktes nachweisen ließe. Die Reaktion ist also jedenfalls ein umkehrbarer photochemischer Vorgang.

Bei dieser Beobachtung des Lichteffektes könnte das Bedenken laut werden, daß nicht das Licht das Gleichgewicht verschiebe, sondern daß die bei Belichtung abgelesene Temperatur des Platinthermometers um so viele Grade unter der wirklichen Temperatur des Schwefels liege, als der gefundenen Gleichgewichtsverschiebung entspricht. Das könnte aber nur dann zustande kommen, wenn die Schwefelschichten in der

1) G. A. Rankin, Journ. phys. chem. 11. p. 1. 1907.

Nähe der Glaswand, in denen die Lichtabsorption stattfindet, bedeutend wärmer wären, als der übrige Schwefel, so daß das Thermometer nicht die mittlere Temperatur des ganzen Systems, sondern die wesentlich tiefere Temperatur in seiner unmittelbaren Umgebung anzeigte. Um einen Effekt von der Größe des beobachteten auf diese Weise hervorzubringen, müßte der Schwefel an der Peripherie der Röhre schätzungsweise mindestens $10-20^{\circ}$ wärmer sein als beim Thermometer in der Mitte. Solche Temperaturdifferenzen in der engen Röhre sind aber wegen der anhaltenden starken Rührung des dünnflüssigen Schwefels geradezu ausgeschlossen, zumal die Platinringe des Rührers direkt an der Glaswand auf und ab gingen.

Im Gegenteil könnte noch eher infolge der Lichtabsorption im Platin des Thermometers eine zu hohe Temperatur angezeigt werden, falls nämlich die Abkühlung des Thermometers und die Rührung im Verhältnis zur absorbierten Strahlungsenergie nicht stark genug sind, um einen merklichen Temperaturüberschuß über die umgehende Flüssigkeit zu verhindern. Die große Abkühlungskonstante der Heraeus'schen Platinthermometer, deren 0,06 mm dicker Widerstandsdraht nur von einer 0,1 mm dicken Quarzhaut überzogen ist, macht es aber höchst unwahrscheinlich, daß dieser Fehler bei der intensiven Flüssigkeitsbespülung eine merkliche Größe erreicht.

Um einige Orientierung zu bekommen, wie sich unter solchen Versuchsbedingungen der Einfluß der Lichtabsorption bei verschiedenen Thermometern geltend macht, wurde das Platinthermometer im Dunkeln und bei Doppelbelichtung mit zwei Quecksilberthermometern verglichen. Diese befanden sich einzeln zusammen mit dem Platinthermometer in dem mit Schwefel gefüllten und gut gerührten Reaktionsgefäße im Thermostaten. Die zylindrischen Quecksilbergefaße hatten eine Länge von 28 und 14 mm bei gleichem Durchmesser von 4,5 mm, während die Dicke der Glaswand verschieden zu sein schien. Im Dunkeln waren die Temperaturangaben gleich, im Lichte zeigten jedoch beide Quecksilberthermometer bei 123° eine höhere Temperatur an als das Platinthermometer, und zwar war die Differenz bei dem ersten mit längerem Gefäße und jedenfalls größerer Abkühlungskonstante $0,7^{\circ}$, bei dem zweiten $1,0^{\circ}$. Da die Abkühlungskonstante des Platinthermo-

meters über 100 mal so groß ist als die von Quecksilberthermometern, so folgt aus diesen Versuchen mit großer Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht zwingend, daß der betreffende Fehler verschwindend klein ist. Hätte er dennoch eine merklige Größe, so würde der wirkliche Lichteffect noch größer sein als der gemessene. Ein Parallelversuch unter gleichen Versuchsbedingungen mit Beschattung des Thermometers während der Belichtung des Schwefels ließ sich leider nicht ausführen, ohne die Gefäßdimensionen und die Intensität der Flüssigkeitsbepflung wesentlich zu ändern.

Das *Resultat* ist also eine Verschiebung des Gleichgewichtes bei Belichtung zugunsten von $S_{unlös.}$. Unter den speziellen Versuchsbedingungen betrug die Vergrößerung der Gleichgewichtskonstante im Lichte bis zu 10 Proz. des Dunkelwertes bei 18° .

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Februar 1909.

(Eingegangen 20. Februar 1909.)

3. *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. III.*
Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels;
von Albert Wigand.

Für die Schmelzwärme des Schwefels liegen bereits mehrere Bestimmungen vor. Durch Messung beim Erstarren von flüssigem Schwefel fand Person¹⁾ mit dem Mischungskalorimeter 9,368 g.-kal. und Heinrichs²⁾ mit dem Eiskalorimeter 9,855 g.-kal. pro Gramm Schwefel. Tammann³⁾ berechnete aus der Volumenänderung beim Schmelzen und der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke die Schmelzwärme zu 12,5. Man kann nicht erwarten, daß die Werte von Person und Heinrichs als „Schmelzwärme des Schwefels“ schlechthin die „Schmelzwärme des monoklinen Schwefels“, wie sie für die Untersuchungen der ersten beiden Abhandlungen dieser Folge gebraucht wurde, rein darstellen. Sie können sowohl zu klein, als auch zu groß sein; zu klein, wenn infolge vorhergegangener stärkerer Erhitzung wesentliche Mengen unlöslichen Schwefels, der sich beim Erstarren nicht sogleich mit umwandelt, in den Präparaten vorhanden waren, oder wenn für die spezifischen Wärmen, die bei dem großen Temperaturintervall der Versuche eine wesentliche Rolle spielten, zu große Werte eingesetzt wurden. Beide Zahlen können aber auch zu groß sein, da der flüssige Schwefel außer über den Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels (119°) auch noch über den Umwandlungspunkt $S_{\text{rhomb.}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl.}}$ (95°) bis auf Zimmertemperatur und 0° abgekühlt wurde und so möglicherweise außer der Schmelzwärme des monoklinen auch noch die Umwandlungswärme in den rhombischen Schwefel an das Kalori-

1) C. C. Person, Ann. Chim. Phys. [3] 21. p. 295. 1847; Pogg. Ann. 74. p. 409 u. 509. 1849.

2) J. Heinrichs, Diss. p. 42. Bonn 1906.

3) G. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen, p. 273. Leipzig 1903.

meter abgegeben haben könnte; über den Zustand des Endproduktes ist in beiden Arbeiten nichts angegeben. Die starke Abweichung beider Zahlen voneinander und von der indirekt gefundenen Zahl Tammanns macht ihre Verwendung als Schmelzwärme des monoklinen Schwefels unmöglich und läßt eine Neubestimmung dieser Größe als wünschenswert erscheinen.

Methode. Die angewendete *elektrische Methode* sollte in erster Linie die Möglichkeit ausschließen, daß andere latente Wärmen als die Schmelzwärme selbst während des Versuchs mitspielten, also die Umwandlungswärmen rhombisch-monoklin im festen und löslich-unlöslich im flüssigen Schwefel. Daher durfte sich bei kurzer Versuchsdauer die Versuchstemperatur nur wenige Grade vom Schmelzpunkte entfernen. Zugleich waren dann auch etwaige Unsicherheiten in den Werten der spezifischen Wärme nur von verschwindendem Einflusse; denn die Schmelzwärme des Schwefels ist etwa 50mal so groß wie seine spezifische Wärme, überwiegt also beim Versuche ganz wesentlich, wenn man den Schwefel wie im vorliegenden Falle, nur Temperaturänderungen von etwa 5° unterwirft. Die Methode beruht auf der Messung der Temperaturerhöhung, die das Kalorimeter mit dem Schwefel erfährt, wenn ihm eine bekannte Menge elektrischer Energie zugeführt wird. Diese wurde nach der Formel:

$$Q = 0,239 \cdot i^2 \cdot w \cdot t \text{ g-kal.}$$

berechnet aus den gemessenen Werten von Widerstand, Stromstärke und Zeit.

Genauigkeit. Leider sind die Mischungskalorimetrischen Regeln für die günstigste Temperaturänderung, Versuchsdauer und Größe der Kalorimeterkapazität hier nur in beschränktem Maße anwendbar, da sie zum Teil den eben erwähnten Anforderungen des vorliegenden Problems entgegenlaufen. Besonders auch wegen seines schlechten Wärmeleitvermögens verlangt der Schwefel eine spezielle Versuchsanordnung. Um Temperaturerhöhung und Versuchsdauer relativ klein machen zu können, durfte die angewandte Schwefelmenge und daher auch der Wasserwert des Kalorimeters samt Flüssigkeitsfüllung nicht sehr groß sein. Infolgedessen war die Strahlungskonstante nicht unbeträchtlich, und die Genauigkeit der Ver-

suche mußte unter der mit einer größeren Strahlungskorrektur verbundenen Unsicherheit leiden. Durch eine größere Zahl von verschiedenartigen Vorversuchen wurde erst ein möglichst günstiges Verhältnis der verschiedenen Faktoren ausprobiert, ehe mit den definitiven Versuchen begonnen werden konnte. Die direkt gemessenen Größen (Widerstand, Stromstärke, Zeit, Massen) haben einen Fehler von höchstens $\pm 0,2$ Proz.; bei der Temperaturablesung war $0,01^\circ$ noch sicher.

Kalorimeter. Ein versilbertes Vakuummantelglas *a* (vgl. Fig. 1) von 3 cm Durchmesser und 20 cm Höhe im Innern wurde in einem elektrischen Platinwiderstandsofen *b* von W. C. Heraeus (Hanau), der als Thermostat diente, in genügender Entfernung von den Enden und der Wandfläche mit Kork montiert. Der Heizstrom des Ofens war 6 Amp. für 116° . Um die gegenseitige Stellung aller Kalorimeterteile möglichst unveränderlich zu machen, war als oberer Verschuß ein eingeschliffener Glasstopfen *c* angebracht, mit dem außer zwei Glasrohrführungen für Thermometer

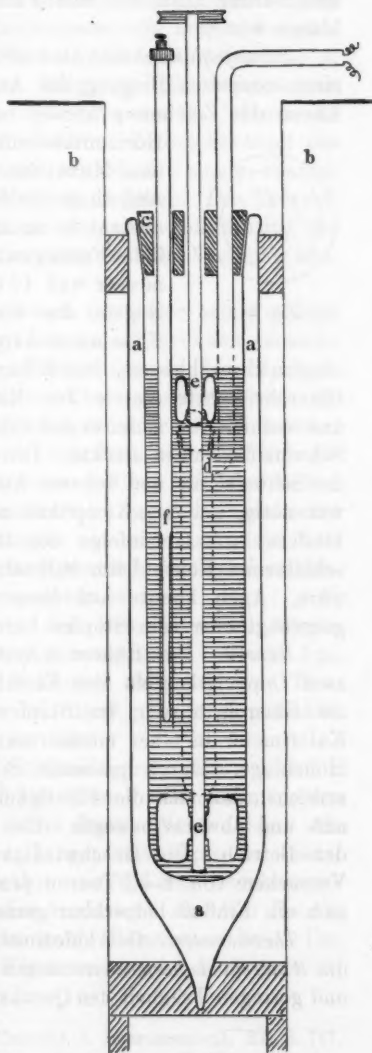


Fig. 1.

und Rührer auch das zum Fläschchen *d* führende Rohr verblasen war.¹⁾

Schwefelfläschchen. Dies Fläschchen befand sich zufolge einer doppelten Biegung des Ansatzrohres (in Fig. 1 aus der Ebene der Zeichnung heraus nach vorn zu denken; vgl. den Horizontalschnitt in Fig. 2) zwischen Wand und Mitte des Kalorimeters und diente zur Aufnahme des Schwefels. Um guten Wärmeaustausch zu ermöglichen, wurde eine längliche Form gewählt (Außenmaße: 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge, Inhalt etwa 5 ccm). Gegen die Kalorimeterflüssigkeit war das Fläschchen durch einen eingeschlifften Glas-



Fig. 2.

stopfen abgeschlossen. Das dicht unter diesem Stopfen angesetzte Glasrohr führte durch den Kalorimeterstopfen nach außen und enthielt die Zuleitungsdrähte zur Heizspirale, die in dem Schwefelfläschchen steckte. Durch dieses Rohr hindurch stand der Schwefel mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung. Das war nötig, um eine Komplikation des Schmelzprozesses zu verhindern, wie sie infolge der Druckzunahme in einer abgeschlossenen Röhre beim Schmelzen des Schwefels eingetreten wäre. Auch konnte auf diese Weise das Fläschchen nicht gesprengt oder sein Stopfen herausgetrieben werden.

Rührer. Der Rührer *e* bestand aus einem Glasstabe mit zwei Doppelschaufeln von Eisenblech und rotierte, fast ohne die Glasrohrführung im Stopfen zu berühren, zentrisch im Kalorimeter in einer markierten, stets unverändert gehaltenen Höhenlage. Durch passende Biegung der Schaufeln war es erreicht, daß sich die Flüssigkeit sowohl zentrifugal als auch auf- und abwärts bewegte. Ein kleiner Elektromotor besorgte den Betrieb. Die Geschwindigkeit wurde bei den einzelnen Versuchen von 1—2 Touren pro Sekunde variiert, ohne daß sich ein Einfluß bemerkbar gemacht hätte.

Thermometer. Bei kalorimetrischen Messungen verdienen die *Widerstandsthermometer* wegen ihrer großen Empfindlichkeit und geringen Trägheit den Quecksilberthermometern vorgezogen

1) Der Glasapparat wurde von dem Glasbläser C. Wiegand in Dresden-N. hergestellt.

zu werden, zumal auch die Fadenkorrektion zum Wegfall kommt, und ein Widerstandsthermometer viel besser die mittlere Temperatur des Kalorimeters angibt. Es wurde das in der ersten Abhandlung dieser Folge (p. 22) beschriebene *Platinwiderstandsthermometer* aus *Quarzglas* von W. C. Heraeus in Hanau benutzt. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit des unteren Teiles wurde das Quarzrohr noch mit einem dünnen, unten offenen Schutzrohr aus Messing umgeben. Das Thermometer saß, mit kleinen Korkkeilen in der Glasrohrführung des Kalorimeterstopfens befestigt, in einer für alle Versuche konstanten Höhe.

Die *Trägheit* des Thermometers ist wegen seiner großen Abkühlungskonstante so gering, daß sie unbedenklich vernachlässigt werden kann; nach den Erfahrungen in der *Physikal.-Techn. Reichsanstalt*¹⁾ an ähnlichen Thermometern könnte sie über 100mal so groß sein, ohne bei der hier vorgenommenen Genauigkeit eine Korrektion zu erfordern. Die an sich geringe Wärmewirkung des Meßstromes ist bei kalorimetrischen Messungen, wenn der Meßstrom wie hier, dauernd eingeschaltet bleibt, in den Gangbeobachtungen vor und nach dem Versuche enthalten und fällt, da sie konstant bleibt, bei der Differenz der Anfangs- und Endtemperatur heraus.

Als Nullinstrument diente die Bussole eines älteren Siemens-Halskeschen Universalgalvanometers. Einem Ausschlage der Nadel von einem Skalenteil entsprach eine Temperaturänderung von $0,06^\circ$, so daß, da $0,1$ Skt. noch geschätzt werden konnte, $0,01^\circ$ noch sicher war.

Heizwiderstand. Die Widerstandsspirale aus $0,35$ mm starkem *Konstantendraht* von $3,5 \Omega$ befand sich im Innern des Schwefelfläschchens *d*, so daß sie an dessen Wand anlag. Als Zuleitungen waren zwei 20 cm lange, mit doppelter Seidenumspinnung isolierte Kupferdrähte von $0,6$ mm Durchmesser angelötet. Sie führten durch das Ansatzrohr aus dem Kalorimeter heraus und endigten in zwei Klemmschrauben. Der Widerstand zwischen diesen Klemmen wurde wiederholt so-

1) Tätigkeitsber. für 1906, Zeitschr. f. Instrumentenk. 27. p. 117. 1907; vgl. auch W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 241. 1906.

wohl bei Zimmertemperatur als auch bei der Versuchstemperatur (120°) gemessen, und zwar nach der Brückenmethode mit Vertauschung. In sechs zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Beobachtungsreihen erwies sich der Widerstand für eine Genauigkeit von 0,2 Proz. als unabhängig sowohl von der vorhergegangenen Beanspruchung wie von der Temperatur (in einem Intervall von 100°). Daraus ergab sich auch die Berechtigung, die pro Zeiteinheit zugeführte Energie aus Stromstärke und Widerstand zu berechnen; denn unter den Versuchsbedingungen im Kalorimeter stieg bei den angewendeten Stromstärken die Temperatur der Heizspirale sicherlich nur wenige Grade über die Temperatur der Umgebung. Der geringe Widerstand der Kupferzuleitungen, soweit diese sich nicht unter dem Flüssigkeitsniveau befanden, wurde in Abrechnung gebracht.

Strommessung. Zur Strommessung diente ein *Drehspulensinstrument* mit einer Genauigkeit der Ablesung von $\pm 0,001$ Amp. Da mit Stromstärken von 0,8 bis 1,0 Amp. gearbeitet wurde, ist der Beobachtungsfehler kleiner als 0,2 Proz. Die Anwendung von stärkerem Strom erschien unzweckmäßig, da sich bei stärkerer lokaler Erhitzung leicht unlöslicher Schwefel bilden konnte, und auch die Konstanz des Heizwiderstandes fraglich

geworden wäre. Die Skala des Instrumentes wurde nach Beendigung der Versuche an fünf Punkten des benutzten Intervalles mit dem Silbervoltmeter geprüft und die entsprechende Korrektur (für 1,0 Amp.: $-0,003$, für 0,9 Amp.: $-0,006$, für 0,8 Amp.: $-0,015$) an den Ablesungen angebracht. Während der Versuche wurde die Stromstärke von Minute zu Minute notiert, um den geringen Stromänderungen

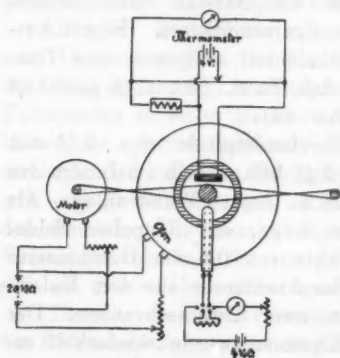


Fig. 3.

Rechnung zu tragen. Zur Vermeidung stärkerer Schwankungen, wie sie gleich nach Stromschluß besonders infolge der Er-

wärmung von Zuleitungen und Vorschaltwiderstand leicht aufzutreten, bewährte sich ein genau wie die Heizspirale beschaffener *Ersatzwiderstand*, der durch eine Wippe mit dem Stromkreise in Verbindung stand. Erst wenn der Strom einige Minuten durch diesen Nebenschluß gegangen war, wurde statt seiner die Heizspirale eingeschaltet. Die Extremwerte differierten dann meist um weniger als 0,5 Proz.

Fig. 3 zeigt das Schaltungschema der gesamten Versuchsanordnung.

Zeitmessung. Die Dauer des Stromschlusses wurde mit einer $\frac{1}{5}$ -Sekunden-Stechuhr gemessen, die zuvor nach einer Normaluhr reguliert worden war. Die subjektiven Fehler des Auslösens und Arretierens haben bei einer Dauer von etwa 400 Sek. nur verschwindenden prozentischen Einfluß.

Kalorimeterflüssigkeit. Nach einigen Vorversuchen mit Quecksilber, das jedoch bereits bei 115° merkbar überdestillierte, kam Paraffinöl als Kalorimeterflüssigkeit zur Anwendung. Auch bei den Versuchen von Holborn und Henning¹⁾ hat sich das Ölkalorimeter über 100° gut bewährt. Das farblose „Paraffinum liquidum album“ (von Gehe & Co., Dresden) wurde zuvor zur Entfernung flüchtiger Stoffe im elektrischen Ofen mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Die Farbe erhielt dabei eine Nuance ins Gelbliche. Für jede Versuchsreihe kam eine bestimmte Menge Paraffinöl (etwa 80 g, auf 0,01 g genau gewogen) zur Anwendung. Wurde das Kalorimeter zwischen den einzelnen Versuchen auseinander genommen, so mußte das an den Einsatzteilen haftende Öl mit Benzin entfernt und das Gesamtgewicht wieder ergänzt werden.

Wärmeverluste. Zur Korrektur der unvermeidlichen Wärmeverluste durch *Strahlung* und *äußere Ableitung* wurde der Temperaturgang vor und nach der Energiezuführung eine Zeitlang beobachtet. Die Temperatur war im elektrischen Ofen bei konstantem Heizstrom in 35 Min. auf $\pm 0,01^{\circ}$ konstant, was für die Dauer eines Versuches von etwa 10 Min. als genügend anzusehen ist. Es wurde mit dem Beginn eines Versuches meist gewartet, bis die Temperatur etwa 10 Min. lang konstant geblieben war. Die Korrektur wegen eines Ganges in der

1) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 18. p. 739. 1905.

Vorperiode kam so zum Wegfall, und die Umgebungstemperatur, wie sie zusammen mit dem Gange der Nachperiode zur Berechnung der Abkühlungskonstante gebraucht wird, ist dann gleich der Anfangstemperatur zu setzen. Die Brückenwalze wurde bei den Temperaturänderungen dauernd nachgedreht, so daß die Galvanometernadel möglichst immer auf 0 blieb. Alle 30 Sek. wurde die Walzenstellung notiert. Das Rührwerk lief schon während der Vorperiode mit ungeänderter Geschwindigkeit bis zum Schlusse der Nachperiode. Die Korrektur wegen des Wärmeverlustes in der Hauptperiode wurde unter Annahme des Newtonschen Proportionalitätsgesetzes berechnet¹⁾, indem aus der Vorperiode die Umgebungstemperatur und aus der Nachperiode die Abkühlungskonstante entnommen

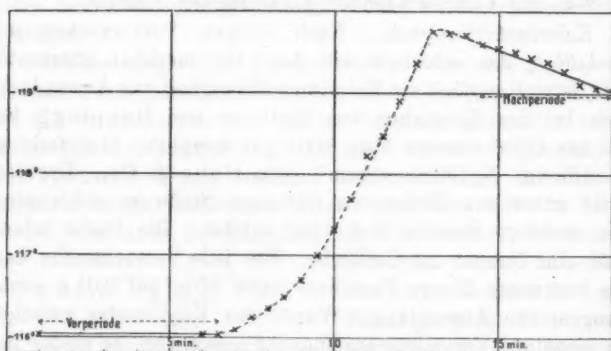


Fig. 4.

wurde. Diese war etwa $0,02$ für 30 Sek., entsprechend einer Temperaturabnahme von $0,02^\circ$ in 30 Sek. für 1° Temperaturüberschuß des Kalorimeters über seine Umgebung. Durch dies Verfahren wird auch die Stromwärme im Widerstandsthermometer, sowie eine etwa vorhandene Rührwärme eliminiert. Fig. 4 zeigt die Temperaturkurve eines typischen Versuches (Nr. 3, Reihe V):

1) Vgl. Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrb. d. Physik 10. Aufl. 3. p. 171—174. 1907; W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 56—57. 1903; Ann. d. Phys. 21. p. 29—32. 1906.

Konstante Temperatur der Vorperiode	116,04°
Endtemperatur der Hauptperiode	119,59°
Temperaturanstieg	3,55°
Abkühlungskonstante der Nachperiode	0,0213°
Korrektion wegen der Wärmeverluste	+ 0,62°
Korrigierter Temperaturanstieg	4,17°

Wasserwert des Kalorimeters. Die Bestimmung des „Wasserwertes“ des Kalorimeters (mit Einsatzeilen und bestimmter Flüssigkeitsfüllung) geschah unter den gleichen Bedingungen wie die nachherige Bestimmung der Schmelzwärme, nur mit leerem Schwefelgefäß. Nach je zwei Versuchen wurde das Kalorimeter auseinander genommen, revidiert und nach Ergänzung des Paraffinölgewichtes neu zusammengesetzt. Sehr wichtig ist, daß bei zusammengehörigen Versuchen die beweglichen Einsatzeile unveränderte Konstellation besitzen.

Schwefel. Der mit „Sulfur cristall. puriss.“ bezeichnete Schwefel wurde von der chemischen Fabrik Gehe & Co. in Dresden bezogen und war aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert. Zur Entfernung der unvermeidlich noch eingeschlossenen Spuren von Schwefelkohlenstoff genügte eine einstündige Erwärmung des feingepulverten Präparates auf 100°. Das Schwefelfläschchen wurde bis an die Einmündung des Ansatzrohres gefüllt. Dies geschah unter wiederholtem, leichtem Anwärmen mit der Bunsenflamme, bis das eingeschüttete und nachgefüllte Pulver soeben zusammenrann. Zur Neufüllung wurde der alte Schwefel geschmolzen und ausgegossen und das Fläschchen mit Schwefelkohlenstoff und Benzin gereinigt. Das Gewicht des Schwefels (9–10 g) wurde auf 0,001 g genau bestimmt und auf den leeren Raum reduziert.

Um vor dem Versuche eine vollständige Umwandlung in *monoklinen Schwefel*, dessen Beständigkeitsgebiet zwischen 95 und 119° liegt, zu erreichen, ohne daß andererseits Schmelzung und Unterkühlung eintrat, geschah das Anheizen des elektrischen Thermostaten mit dem darin befindlichen Kalorimeter möglichst langsam bis zur Versuchstemperatur herauf, so daß der Schwefel stets mehrere Stunden oberhalb der Umwandlungstemperatur blieb. Wie sich der Schwefel unter den Versuchsbedingungen verhielt, wurde besonders studiert, indem man das Fläschchen zusammen mit dem Platinthermometer in einem weiten Reagenzrohre ohne Ölfüllung in den Ofen

brachte und von Zeit zu Zeit nach Notierung der Temperatur schnell herausnahm und betrachtete. Öfters war bereits vor dem eigentlichen Schmelzen ein Feuchtwerden der Masse zu beobachten (über 117°). Der Schmelzpunkt liegt, wie sich in der ersten Abhandlung ergeben hatte, bei 118,95°. Als günstigstes Intervall für die Versuchstemperaturen ergab sich 116,5—120,5°. Sofort nach Beendigung eines Versuches wurde das Schwefelfläschchen schnell aus dem Kalorimeter herausgenommen, um festzustellen, ob die Schmelzung vollständig war, und der Stopfen des Fläschchens dicht gehalten hatte.

Sowohl bei der Füllungsart des Fläschchens durch Anwärmen mit der Bunsenflamme, wie bei der Überschreitung des Schmelzpunktes um einige Grade konnte möglicherweise *amorpher unlöslicher* Schwefel entstanden sein, der dann die Verhältnisse komplizierter gemacht hätte. Wie besondere Versuche zeigten, löste sich jedoch der so geschmolzene Schwefel, in kaltem Wasser abgeschreckt, bis auf verschwindend kleine Spuren vollständig in Schwefelkohlenstoff. Die Versuchstemperatur konnte, was selten und immer nur auf sehr kurze Zeit geschah, unbedenklich auf 122° gesteigert werden.

Eine *Reaktion zwischen dem Schwefel und dem Konstantan* des Widerstandsdrahtes wurde *nicht* bemerkt. Der Draht war nach wie vor blank und eisengrau und sein Widerstand ungeändert. Die Seideisolierung an den Kupferzuleitungen wurde unten etwas geschwärzt; die Isolierfähigkeit nahm jedoch nicht ab, wie die Kontrollbestimmungen des Heizwiderstandes zeigten.

Spezifische Wärme. Bei der Berechnung der Schmelzwärme aus der zugeführten Energie muß außer dem mit dem Temperaturanstiege multiplizierten Wasserwerte auch das Produkt: Temperaturanstieg \times Masse \times spezifische Wärme des Schwefels abgezogen werden.

Für die spezifische Wärme des *flüssigen* Schwefels nahe seinem Schmelzpunkte, wenn er vorher nicht höher erhitzt war, fand

$$\text{Person}^1): C_{110-147} = 0,234,$$

$$\text{Classen}^2): C_{116-136} = 0,232.$$

1) C. C. Person, Ann. Chim. Phys. (3) 21. p. 295. 1847; Pogg. Ann. 74. p. 409 u. 509. 1849.

2) J. Classen, Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. 6. p. 115. 1888.

Daraus folgt beim Schmelzpunkt:

$$C''_{119} = 0,230.$$

Für die spezifische Wärme des *monoklinen* Schwefels fand ich¹⁾:

$$\bar{C}_{0-33} = 0,1774,$$

$$\bar{C}_{0-53} = 0,1809.$$

Durch Berechnung der „wahren“ spezifischen Wärme und Extrapolation ergibt sich daraus beim Schmelzpunkt:

$$C'_{119} = 0,217.$$

Die Zahlen von Regnault²⁾:

$$\bar{C}_{15-97} = 0,184$$

$$\bar{C}_{15-98} = 0,203$$

und Thoulet und Lagarde³⁾:

$$\bar{C}_{15-98} = 0,202$$

schließen sich, falls sie wirklich rein für monoklinen Schwefel gelten, einigermaßen an.

Da bei den Versuchen die Anfangstemperatur etwas tiefer unter dem Schmelzpunkt liegt als die Endtemperatur darüber, so wurde für die *spezifische Wärme des Schwefels in der Umgebung seines Schmelzpunktes* als Mittel aus C'_{119} und \bar{C}'_{119} die Zahl:

$$\underline{C = 0,220}$$

angenommen, wozu man nach der folgenden Rechnung berechtigt ist. Gesetzt, der durch diese Annahme begangene Fehler betrüge ± 5 Proz. von C . Dann ist bei einem Temperaturanstieg von 5° die Zunahme des Wärmehalts von 1 g Schwefel bei Überschreitung des Schmelzpunktes:

$$10,4 \text{ (Schmelzwärme, vgl. p. 50)}$$

$$+ 5 \cdot (0,220 \pm 0,011) = 11,6 \pm 0,055,$$

1) A. Wigand, Preisschr. d. batav. Gesellsch. in Rotterdam 1906, p. 28 und Tafel; Ann. d. Phys. 22. p. 64. 1907.

2) V. Regnault, Pogg. Ann. 51. p. 225. 1840; 62. p. 50. 1844.

3) Thoulet u. Lagarde, Compt. rend. 94. p. 1512. 1882.

also 0,5 Proz. Fehler für die gemessene Wärmemenge. Da der Fehler der Zahl *C* wahrscheinlich nicht größer ist als ± 3 Proz., so ist der angenommene Zahlenwert genau genug.

Versuche und Resultate. In den folgenden Tabellen sind die einwandfreien Versuche der Reihen IV und V mitgeteilt; die früheren sind als ungültige Vorversuche anzusehen. Für Reihe V ist der Heizwiderstand etwas größer als für Reihe IV, weil sich wegen der höheren Ölfüllung mehr von den Zuleitungsdrähten der Heizspirale unter dem Flüssigkeitsniveau befand. Einige Versuche, die hier nicht aufgeführt sind, wurden verworfen, da sich in den einzelnen Fällen störende Nebeneinflüsse nachweisen ließen. Die Abweichungen der mitgeteilten Einzelwerte vom Mittel erklären sich aus den auf p. 40 ausgeführten Gründen für den Genauigkeitsgrad. Da das Kalorimeter verunglückte, konnte ich leider zur Erhöhung der Genauigkeit eine größere Zahl von Bestimmungen nicht machen. Immerhin wird die mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 2,6$ Proz. behaftete Zahl:

10,4 g-kal. pro g Schwefel

für die meisten Zwecke genügen.

Wasserwert.

Reihe IV. Paraffinöl 78,17 g. Widerstand 3,55 Ω .

Nr.	Stromstärke (Amp.)	Dauer (Sek.)	Anfangs- temperatur	Temp.- Anstieg (korr.)	Wasser- wert
1	0,895	449,6	113,50°	5,96°	51,26
2	0,915	376,2	115,24	5,18	52,08
3	0,879	401,4	116,50	5,14	51,19

Mittel: 51,51

Reihe V. Paraffinöl 82,60 g. Widerstand 3,56 Ω .

1	0,909	481,7	114,20°	6,35°	53,33
2	0,935	396,2	114,74	5,43	54,26
3	0,878	433,4	117,63	5,33	53,33
4	0,884	446,4	115,77	5,44	54,56

Mittel: 53,87

Schmelzwärme.

Nr.	Reihe	Wasserwert	Widerstand (Ω)	Stromstärke (Amp.)	Dauer (Sek.)	Anfangstemperatur	Temperaturanstieg (korr.)	Schwefelmenge (g)	Schmelzwärme
1	IV	51,36	3,55	0,935	677,6	114,98°	7,33°	9,575	11,43
2	IV	51,36	3,55	0,936	408,2	116,70	3,82	9,575	10,29
3	V	53,98	3,56	0,998	392,2	116,04	4,17	9,513	10,42
4	V	53,98	3,56	0,957	446,5	116,08	4,61	9,513	9,45

Mittel: 10,40

 $\pm 0,27$

Die Resultate von fünf anderen Versuchen weichen etwas stärker vom Mittel ab, da, wie sich jedesmal erkennen ließ, entweder die Nachperiode sehr unregelmäßigen Gang aufwies, oder die Stromstärke wegen baldiger Entladung eines Akkumulators stark schwankte, oder in das Schwefelgefäß durch den gelockerten Stopfen Öl eingedrungen war. Der Mittelwert aus diesen fünf Versuchen ist 10,2.

Zum Vergleich seien die *Resultate der anderen Beobachter* (vgl. p. 39) mit dem neu gefundenen zusammengestellt:

Beobachter	Temp.	Schmelzwärme	Methode
Person 1847	115°	9,37	Direkt, Erstarrung
Heinrichs 1906	112	9,86	{ Indirekt, Druck-, Volumen- u. Temperaturbestimmung bei Schmelzung
Tammann 1903	120	12,5	
Wigand 1908	119	10,4	

Warum die Werte von Person und Heinrichs zu klein sind, läßt sich leicht erkennen. Zunächst ist die Schmelzwärme um so kleiner, je niedriger der Schmelzpunkt, wenn, wie auch beim Schwefel die spezifische Wärme des flüssigen Zustandes größer ist als die des festen. Der niedrige Erstarrungspunkt deutet aber auch in beiden Fällen auf einen wesentlichen Gehalt (mehrere Prozente) an unlöslichem Schwefel hin, der ja beim Erstarren sich nicht sogleich mit umwandelt. Es gelangte also nicht der ganze angewandte Schwefel zur

Kristallisation, und die gefundene Schmelzwärme wurde zu klein. Schließlich hat Person für die spezifische Wärme des monoklinen Schwefels nach Regnaults Versuchen die Zahl $C_{16-115} = 0,20$ angenommen, die nach meinen Versuchen (vgl. p. 49) wahrscheinlich um etwa 1,5 Proz. zu groß ist. Da sich die Abkühlung in Persons Kalorimeter über 100° erstreckte, ergibt die Berechnung mit dem verbesserten Werte der spezifischen Wärme eine um 3 Proz. größere Schmelzwärme. Eine Umwandlung in rhombischen Schwefel scheint bei Persons und Heinrichs Versuchen nicht stattgefunden zu haben.

Die Erklärung für die zu große Zahl von Tammann läßt sich aus der Beschreibung seiner Versuche entnehmen.¹⁾ Infolge höherer Erhitzung des flüssigen Schwefels hatte sich unlöslicher Schwefel gebildet. „Der Schmelzdruck des Schwefels steigt mit der Erhitzungsdauer.“ Daher wurde dp/dT , die Zunahme des Schmelzdruckes p mit der Schmelztemperatur T , in dem Maße zu groß gefunden, als $S_{\text{unlös.}}$ entstanden war. Da nun die Schmelzwärme R infolge der Gleichung:

$$R = T \cdot \Delta v \cdot \frac{dp}{dT}$$

dieser Zunahme proportional ist, fiel auch sie zu groß aus. Für Δv , die Volumänderung beim Schmelzen in ccm pro 1 g, findet Tammann 0,041 bei 120° , dagegen Toepler²⁾ 0,029 bei 115° ; ein kleinerer Wert für Δv würde gleichfalls die Tammannsche Schmelzwärme verkleinern. Eine weitere Fehlerquelle ist darin zu sehen, daß durch Reaktion des Schwefels mit dem Sperrwasser „nicht unerhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff entstanden“, was mit der Anwesenheit von $S_{\text{unlös.}}$ zusammenhängt.³⁾

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Februar 1909.

1) G. Tammann, l. c. p. 271—272.

2) M. Toepler, Wied. Ann. 43. p. 169. 1892; 53. p. 343. 1894.

3) Vgl. A. Smith u. R. H. Brownlee, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 222. 1907.

(Eingegangen 26. Februar 1909.)

4. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. IV.
 Die elektrische Leitfähigkeit;
 von Albert Wigand.

Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels ist bisher von Foussereau¹⁾ und Monckmann²⁾ untersucht worden. Foussereau fand, daß der *Widerstand* des kristallisierten Schwefels beim Schmelzen auf $\frac{1}{40}$ seines Wertes fällt und dann im flüssigen Schwefel weiter abnimmt bis 150° im Verhältnis 9:1, um schließlich von 160° an mit zunehmender Temperatur zu wachsen. Nach Monckmann hat der Widerstand beim Schmelzpunkt (119°) einen etwa 3000mal größeren Wert als beim Siedepunkt (445°).

Das genauere Studium der Leitfähigkeit in dem Temperaturgebiete von 150—300°, wo die Anomalien der Viskosität, Oberflächenspannung und Ausdehnung auftreten³⁾, ist nicht ohne Interesse, zumal schon durch Foussereaus Versuche auch für die elektrische Leitfähigkeit ein anomales Verhalten bei 160° angedeutet ist.

Versuchsanordnung.

Nach einigen Vorversuchen, die den Temperaturgang der Leitfähigkeit qualitativ bereits gut erkennen ließen, wurde, um zugleich den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit studieren zu können, folgende endgültige Versuchsanordnung (Fig. 1) gewählt:

Als Thermostat diente ein beiderseitig offener *elektrischer Platinwiderstandsofen* von W. C. Heraeus (Hanau), der mit städtischem Wechselstrom von 110 Volt geheizt wurde und für 120° 6 Amp., für 450° 13 Amp. verbrauchte. Die Temperatur-

1) G. Foussereau, Compt. rend. 97. p. 996. 1883.

2) J. Monckmann, Proc. Roy. Soc. 46. p. 136. 1889.

3) Vgl. Abhandlung I dieser Folge p. 4.

konstanz hatte sich bereits bei früheren Versuchen¹⁾ als gut ergeben.

In hinreichender Entfernung von den Ofenenden war in Asbestpackung ein zylindrisches Glasgefäß mit ebenem Boden,

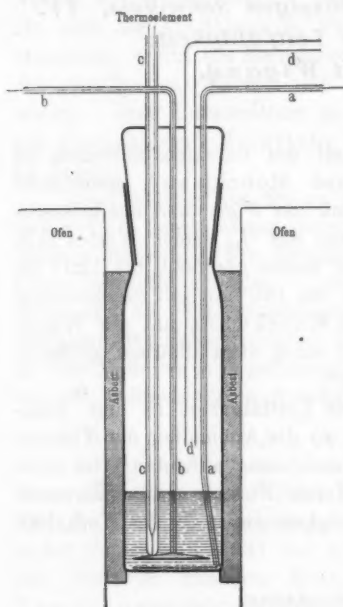


Fig. 1.

von 4 cm Durchmesser und 16 cm Höhe, befestigt. Um die starke Verdampfung, Oxydation und leichte Entzündung des Schwefels zu verhindern, war das Gefäß mit einem eingeschliffenen *Glasstopfen* abgeschlossen, der vier nebeneinander eingeschmolzene *Glasröhren* trug²⁾; zwei waren für die Zuführung der Platindrähte zu den Elektroden (*a* und *b* in Fig. 1); das dritte (*c*), unten geschlossen, enthielt das Thermoelement; das vierte Rohr (*d*) reichte bis auf 1—2 cm oberhalb der Schwefeloberfläche herab und stellte die Verbindung mit der äußeren Atmosphäre her, so daß Druckdifferenzen vermieden wurden. Der oberste Teil des Schliffes ragte aus dem Ofen heraus,

1) Vgl. Abhandlung III p. 45.

2) Der Glasapparat wurde von dem Glasbläser C. Wiegand in Dresden-N. hergestellt.

Schwefelfüllung und mit erstarrtem Schwefel gefüllt keine Leitfähigkeit; und bei Füllung mit flüssigem Schwefel änderte sich die Leitfähigkeit *et. par.* entsprechend den Variierungen des Elektrodenabstandes.

Die kreisförmigen *Elektroden* von etwa 3 cm Durchmesser und die angeschweißten Zuleitungsdrähte waren aus Platin. Die untere Elektrode, aus Drahtnetz (um eine Belichtung des Schwefels von unten zuzulassen) von 0,25 mm Drahtstärke und etwa 100 Maschen pro Quadratcentimeter, lag direkt auf dem ebenen Gefäßboden auf; die obere aus Blech war in horizontaler Lage mit drei Drähten im Ende des Rohres *b* am Zuleitungsdrahte befestigt. Der Elektrodenabstand konnte durch Anziehen dieses Drahtes zwischen 2 und 10 mm variiert werden. Beim Erhitzen des Schwefels zum Siedepunkte erhielt das Platin eine schwarzbräunliche Anlauffarbe (jedenfalls infolge der Bildung einer sehr dünnen Schicht eines Platinsulfids), die durch Ausglühen mit dem Bunsenbrenner wieder entfernt werden konnte; bei niedrigerer Temperatur wurde das Platin vom flüssigen Schwefel nicht angegriffen.

Die Temperatur wurde mit einem von der P.-T. R. gezeichneten *Thermoelement* aus Silber-Konstantan und einem Drehspulenmillivoltmeter (Siemens & Halske) auf $\pm 1^{\circ}$ genau gemessen. Die beiden Drähte waren durch ein Porzellanrohr voneinander isoliert und steckten im Rohre *c* des Leitfähigkeitsgefäßes, das mit seinem unteren Ende bis dicht an die Blechelektrode reichte. Ein Quecksilberthermometer am Millivoltmeter zeigte die Temperatur der Anschlußenden an.

Um die Leitfähigkeit des Schwefels zu messen, wurde eine *Pikkolo-Akkumulatorenbatterie* durch die Schwefelzelle und ein Deprez-d'Arsonvalsches *Spiegelgalvanometer* geschlossen. Innerhalb des Proportionalitätsbereiches für Ausschlag und Stromstärke sind dann die Ausschläge den Leitfähigkeiten proportional. Da sich bei Variierung der angelegten Spannung von 10–120 Volt keine Abweichung vom Ohmschen Gesetze zeigte¹⁾, konnte die normale Spannung von 120 Volt bei den

1) Für Spannungen von 0,01 bis 0,5 Volt, wie sie durch Abzweigung von einem Rheostaten, an dessen Enden ein Akkumulator lag, erhalten wurden, war bei konstanten Temperaturen zwischen 350 und 450° der Galvanometeraussschlag nicht mehr der angelegten Spannung genau pro-

höheren Temperaturen, wo die Ausschläge zu groß waren, durch eine kleinere Spannung ersetzt werden. Nach Umrechnung auf 120 Volt sind dann die am Spiegelgalvanometer abgelesenen Zahlen als relatives Maß der Leitfähigkeit anzusehen. Der Fehler der einzelnen Messungen ist etwa $\pm 0,1$ bis 0,5 Proz., für einige Beobachtungen bei den niedrigsten Temperaturen kann er wegen der kleinen Galvanometeraus schläge bis ± 3 Proz. betragen haben. Einem Ausschlage von 1 mm der Spiegelskala entsprach eine Stromstärke von $1,72 \cdot 10^{-9}$ Amp. Der Widerstand der Schwefelzellen war 10^{12} bis $10^5 \Omega$.

Der untersuchte Schwefel war sulphur crist. puriss. von Gehe & Co. (Dresden), aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert. Er wurde in dem gut gereinigten Glasgefäß mit der Bunsenflamme an der Luft geschmolzen und nach Einsetzung der Elektroden erstarren gelassen. Die Einstellung einer bestimmten Versuchstemperatur geschah teils von unten, teils von oben, indem meist längere Zeit bis zur definitiven Messung gewartet wurde, um das mit der Temperatur veränderliche Gleichgewicht $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ zwischen der in Schwefelkohlenstoff löslichen und der unlöslichen Modifikation des flüssigen Schwefels zu erreichen. Bei 120° sind etwa 7 Stunden, bei 140° etwa 2 Stunden, bei höherer Temperatur wesentlich kürzere Zeiten zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich.

Versuche und Resultate.

Für die Empfindlichkeit meiner Versuchsanordnung, die zu Leitfähigkeitsmessungen an flüssigem Schwefel eingerichtet war, ergab sich der Widerstand der Schwefelzellen bis dicht unter dem Schmelzpunkt als unmeßbar groß; einem Widerstand von $10^{12} \Omega$ hätte ein noch eben meßbarer Galvanometerausschlag entsprochen. Nach Threlfall, Brearley und Allen¹⁾ ist der spezifische Widerstand des kristallisierten Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur 10^{25} C.G.S. und bei 75° $6,8 \cdot 10^{25}$ C.G.S. (d. h. $6,8 \cdot 10^{16} \Omega$ pro cm-Würfel).

portional; die größere Spannung ergab einen relativ zu kleinen Ausschlag, was vielleicht mit einer Polarisation der Elektroden oder der beobachteten Platinsulfidbildung zusammenhängt.

1) R. Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen, Proc. Roy. Soc. 56. p. 32. 1894.

Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels von der Temperatur zeigte sich in zahlreichen Beobachtungsreihen der folgende interessante Verlauf: Die Leitfähigkeit nimmt vom Schmelzpunkt an gleichmäßig zu bis zu einem Maximum bei 150° , fällt dann stark ab, um bei $160-170^{\circ}$ durch ein Minimum zu gehen und schließlich bis zum Siedepunkte wieder anzusteigen. Einige Versuchsreihen seien mitgeteilt; die Einheit der Leitfähigkeit ist in jeder Reihe eine andere. Die Kurve der Fig. 2 stellt beispielsweise die Reihe VII d dar.

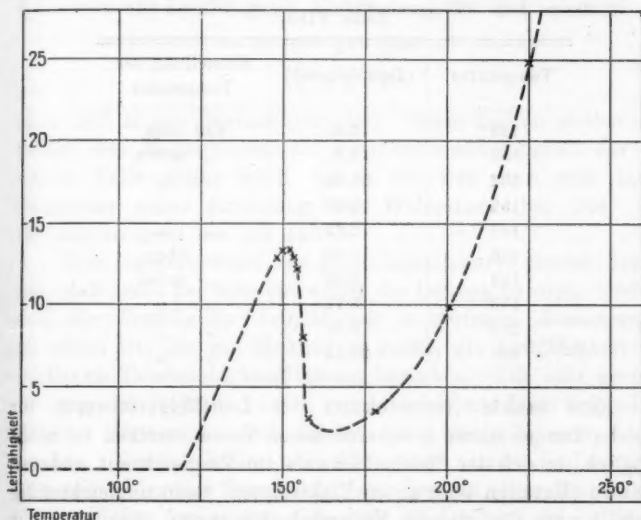


Fig. 2.

Reihe VI.

Temperatur	Leitfähigkeit	Einstellung der Temperatur
50°	0,00	von unten
131	0,89	" oben
158	0,28	" unten
163	0,32	" "
186	0,81	" oben
223	2,63	" "
246	4,23	" "
247	4,30	" "

Reihe VII b und c.

Temperatur	Leitfähigkeit	Temperatur	Leitfähigkeit
104°	0,00	84°	0,00
134	0,16	131	0,62
189	1,31	151	1,23
221	1,61	168	0,20
394	17,69	215	0,95
446	32,86		

Reihe VII d.

Temperatur	Leitfähigkeit	Einstellung der Temperatur
148°	12,86	von oben
150	13,30	„ unten
152	13,35	„ „
153	13,00	„ „
154	12,22	„ „
156	8,00	„ oben
158	3,08	„ unten
178	3,74	„ „
201	9,89	„ „
225	24,82	„ „

Eine exakte Reproduktion der Leitfähigkeitswerte für gleiche Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen ist nicht möglich, da sich der flüssige Schwefel im Vergleich mit anderen Leitern (Metallen oder guten Elektrolyten) recht ungleichmäßig verhält und für gleiche Versuchsbedingungen mitunter sehr verschiedene Resultate ergeben kann. Jedoch reihen sich bei ein und derselben Zusammensetzung der Zelle die Leitfähigkeitswerte für von oben und von unten eingestellte Gleichgewichtstemperaturen in die nämliche Kurve ein, wie die einzelnen Zahlen der Reihen VI und VII d zeigen. Wurde der Elektrodenabstand, ohne die Zelle zu öffnen, durch Anziehen des Zuleitungsdrahtes der oberen Elektrode verdoppelt, so stieg auch der Widerstand der Zelle etwa auf das Doppelte.

Erhitzt man den Schwefel längere Zeit auf hohe Temperatur oder läßt ihn sieden, so haben danach die Leitfähigkeitswerte für die Temperaturen nicht weit über dem Schmelz-

punkt bis zum zehnten Teil ihres ursprünglichen Betrages abgenommen, wie schon Foussereau (l. c.) fand und ich auch für vollkommene Einstellung des Gleichgewichtes $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ bestätigen konnte. Bei lange andauernder Erhitzung auf konstante Temperatur nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab (vgl. die Tabelle auf p. 60).

Nimmt man an, daß sich die Netzelektrode wie ein Blech von gleicher Größe verhält, was annäherungsweise gestattet ist, so berechnet sich der *spezifische Widerstand* des flüssigen Schwefels aus Leitfähigkeit, Elektrodengröße und -abstand zu:

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 10^{10} \text{ bei } 130^{\circ}, \\ 10^6 \quad \text{,,} \quad 430^{\circ} \end{array}$$

(d. h. $10^6 \Omega$ pro Zentimeterwürfel). Diese Zahlen stellen ungefähr den Maximalwert der Temperaturabhängigkeit dar; in einem Falle (Reihe VIIb. vgl. p. 58) war nach sehr lange dauernder hoher Erhitzung der Widerstand bei 134° nur 200mal so groß wie bei 446° .

Der Gesamtverlauf der Leitfähigkeitskurve deutet darauf hin, daß nicht der Schwefel selbst die Leitung besorgt, sondern daß die *Ursache der Leitfähigkeit* in geringen *Beimengungen* zu sehen ist, die als Elektrolyte gelöst, die Leitfähigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten bewirken. Die sehr geringe Leitung des festen Schwefels nimmt daher erst beim Schmelzen größere Beträge an und wächst dann weiter bis zum Siedepunkte. Nur im Gebiete von 150 — 165° nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Das ist aber offenbar eine direkte Folge der großen *Viskosität*, die der Schwefel in diesem Temperaturintervalle bekommt, um sie bei höherer Temperatur jedoch wieder zu verlieren. Es tritt hier wegen des stärkeren Reibungswiderstandes eine Verminderung der Leitung ein, in Analogie zu anderen bekannten Fällen dieser Art.

Der ungewöhnliche Temperaturgang der Viskosität wurde in der ersten Abhandlung durch die Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ erklärt. Vom Schmelzpunkte bis 150° nimmt die Zähigkeit wie bei normalen Flüssigkeiten ab. Der lösliche flüssige Schwefel geht aber mit steigender Temperatur mehr und mehr in die unlösliche Modifikation über, die bei 150° noch große Viskosität besitzt, und wird daher wieder zäher.

Erst bei höherer Temperatur, wenn die unlösliche Form überwiegt, nimmt die Viskosität wieder normalerweise mit steigender Temperatur ab. Mittelbar und im letzten Grunde ist daher auch die Faltenform der Leitfähigkeitskurve durch die Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ verursacht.

Als leitende Beimengungen kommen in erster Linie *Oxyd*-spuren in Betracht, die sich unvermeidlich bilden und im Schwefel lösen und auch, wie Smith, Holmes und Hall¹⁾ fanden, als negativer Katalysator bei der Umwandlung im flüssigen Schwefel eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht ist auch noch ein kleiner Rest von Schwefelkohlenstoff als Überbleibsel vom vorangegangenen Umkristallisieren gelöst.

Für die Erklärung der Leitfähigkeit des Schwefels durch Beimengungen (gelöste Gase) sprechen noch einige andere Beobachtungen, die zum Teil schon erwähnt wurden: die Werte der Leitfähigkeit für die einzelnen Temperaturen sind nur in beschränktem Maße reproduzierbar. Man beobachtet, wenn die Temperatur lange Zeit konstant gehalten wird, und sogar wenn sie langsam ansteigt, dauernd eine langsame Abnahme der Leitfähigkeit, wie die Versuche der folgenden Tabelle zeigen; diese Erscheinung erklärt sich durch das allmähliche Abdestillieren der leitenden Bestandteile.

Temperatur	Leitfähigkeit	Erhitzungsdauer
124°	0,99	0 Stunden
126	0,98	1 "
128	0,86	2 "
129	0,75	3 "
130	0,66	4 "
131	0,62	5 "

Auch daß der Widerstand durch hohes Erhitzen für tiefere Temperaturen zunimmt, wird so verständlich, da der flüssige Schwefel bei hohen Temperaturen weniger Gas gelöst zu halten vermag und dann in reinerem Zustande zu den tieferen Temperaturen gelangt. Zu dem gleichen Resultat bezüglich des Entweichens der gelösten Oxyde kam Smith (l. c.) durch seine Versuche über den Einfluß von Katalysatoren.

1) A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 52. p. 602. 1905; 54. p. 257. 1908.

Um festzustellen, ob speziell das *Schwefeldioxyd* wesentlich sei, wurde in eine vorher untersuchte Schwefelzelle, ohne sie zu öffnen, durch eins der Elektrodenglasrohre ein langsamer Strom des getrockneten Gases (dargestellt durch Reduktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer) eine halbe Stunde lang eingeleitet. Die Leitfähigkeit war danach bei derselben Temperatur auf das Doppelte gestiegen. Durch nachheriges Einleiten von Luft ging die Leitfähigkeit, wohl wegen der Entfernung von Schwefeldioxyd, wieder etwas zurück.

Versuche über den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit.

Nach den Versuchen von Marc¹⁾ ist es wahrscheinlich, daß beim *festen Selen* ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht zweier Modifikationen vorliegt, das sich unter dem Einflusse des Lichtes in dem gleichen Sinne wie durch Temperatursteigerung zugunsten der elektrisch besser leitenden Komponente verschiebt. Es wäre nun denkbar, daß auch beim flüssigen Schwefel, wo die analoge Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ vorliegt, ein solcher photoelektrischer Effekt nachgewiesen werden könnte, falls nämlich die unlösliche Modifikation einen wesentlich anderen elektrischen Widerstand hat als die lösliche. Denn das Licht bewirkt, wie in der zweiten Abhandlung dieser Folge gezeigt wurde, eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der unlöslichen Schwefelform. Wenn aber der flüssige Schwefel wirklich nur infolge der gelösten Beimengungen leitet, wird ein solcher Einfluß des Lichtes voraussichtlich nicht nachweisbar sein. Die mitzuteilenden Lichtversuche sind daher zugleich eine Probe auf diese Erklärung der Leitfähigkeit des Schwefels.

Die Messungen der Leitfähigkeit des *kristallisierten* Schwefels durch Monckman²⁾ hatten bei Zimmertemperatur einen geringen Lichteffect ergeben; doch konnte dies Resultat bei Wiederholung der Versuche durch Threlfall, Brearley und Allen³⁾ nicht bestätigt werden und ist wohl andersartigen Nebeneinflüssen zuzuschreiben. Auch fanden diese Forscher

1) R. Marc, Die physik.-chem. Eigenschaften des metallischen Selen, Hamburg und Leipzig 1907.

2) J. Monckman, l. c.

3) R. Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen, l. c.

bei gewöhnlicher Temperatur durch Beimischen von 3—88 Proz. unlöslichen amorphen Schwefels zu kristallisiertem keine wesentliche Änderung des Widerstandes.

Eine Entscheidung der Frage läßt sich aber nur durch Versuche mit *flüssigem Schwefel* herbeiführen, wo die Leitfähigkeit überhaupt erst gut meßbare und einigermaßen reproduzierbare Beträge erreicht, und man durch Belichtung eine Vermehrung der Konzentration von $S_{\text{unlös.}}$ bewirken kann, ohne gleichzeitig durch Temperaturänderungen die Leitfähigkeit zu ändern.

Die *Belichtung* der Schwefelzelle geschah mit einer Gleichstrombogenlampe von etwa 1500 Hefnerkerzen (58 Volt, 12 Amp.) durch die untere Öffnung des Ofenrohres mittels eines Spiegels, teils mit, teils ohne Kondensorlinse; der Lichtweg von der Lampe bis zum Gefäßboden betrug 95 cm. Auch mit einer 40 kerzigen *Nernstlampe* in 50 cm Abstand vom Gefäßboden und mit *Sonnenlicht* (am 20. Juni, nachmittags zwischen 3 und 4 Uhr) wurden einige Versuche gemacht. Die Sonnenstrahlen waren durch einen Heliostaten und zwei Spiegel in die erforderliche Richtung gebracht. Das Licht trat durch das Platinnetz direkt in die Schwefelschicht ein und durchdrang sie nach Reflexion an der Blechelektrode zum zweiten Male.

Die Versuche ergaben sämtlich, daß bei der Genauigkeit der Widerstandsmessung und der Intensität der verwendeten Lichtquellen ein Lichteinfluß auf das Leitvermögen des flüssigen Schwefels *nicht* beobachtet werden kann. Die Resultate einer Versuchsreihe (VIIb) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Temp.	Dauer der Belichtung mit Bogenlampe	Temperaturänderung während der Belichtung	Leitfähigkeit vor Belichtung	Leitfähigkeit nach Belichtung
1	134°	13 Min.	0°	0,16	0,16
2	189	10 "	-1	1,31	1,26
3	221	25 "	+7	1,61	1,63
4	394	5 "	+2	17,7	17,6
5	446	13 "	+4	32,9	34,0

Bei diesen Versuchen ist das Gleichgewicht $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ durch das Licht jedenfalls wesentlich verschoben worden, was man aus dem Ergebnis der zweiten Abhandlung dieser Folge schließen muß, und zwar besonders für die tieferen Tem-

peraturen, zumal das Verhältnis der bestrahlten Oberfläche zum Volumen des Schwefels hier außerordentlich viel günstiger ist.

Aus dem negativen Resultate der Versuche über den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels folgt also, in Übereinstimmung mit den erwähnten Versuchen von Threlfall, Brearley und Allen, daß die Art der Schwefelmodifikation für die Leitung belanglos ist. Es sind vielmehr die unabhängig davon vorhandenen Beimengungen als die wahre Ursache der Leitfähigkeit anzusehen. Nur im Gebiete der großen Viskosität könnte vielleicht doch eine Lichtwirkung auf die Leitfähigkeit nachweisbar sein, da wahrscheinlich in diesem Temperaturintervall eine durch Belichtung hervorgerufene Zunahme der Menge von $S_{\text{unlös.}}$ durch Änderung der Viskosität indirekt auch die Leitfähigkeit ändern wird. Ein derartiger Effekt konnte jedoch bei der Empfindlichkeit meiner Beobachtungsmethode nicht bemerkt werden.

Zusammenfassung.

1. Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels nimmt vom Schmelzpunkte an gleichmäßig zu bis zu einem Maximum bei 150° , fällt dann stark ab, um bei $160-170^\circ$ durch ein Minimum zu gehen und schließlich bis zum Siedepunkte wieder anzusteigen.

2. Der spezifische Widerstand ist bei 130° $2 \cdot 10^{10}$, bei 430° $10^6 \Omega$ pro Zentimeterwürfel.

3. Als Ursache der Leitfähigkeit werden elektrolytisch leitende Beimengungen angesprochen (besonders SO_2), wodurch im Zusammenhange mit den Viskositätsänderungen des flüssigen Schwefels die Anomalien sich leicht erklären lassen.

4. Eine Wirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit ließ sich nicht nachweisen. Die Art der Schwefelmodifikation ist für die elektrische Leitung belanglos.

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Februar 1909.

(Eingegangen 26. Februar 1909.)

Nachtrag bei der Korrektur: Nach Abschluß dieser Arbeit und vorläufiger Mitteilung an die Deutsche Physik. Gesellschaft

in der Sitzung vom 3. Juli 1908 (Verh. 10. p. 495. 1908) erschien die Dissertation von B. Adam (Heidelberg 1908) „über die elektrische Leitfähigkeit des Schwefels“. Die starken Schwankungen von Hrn. Adams Resultaten für die Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels und die mangelnde Übereinstimmung seiner Temperaturkurven untereinander und mit der meinigen erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß bei Hrn. Adams Versuchen außer durch den Schwefel auch durch die erhitzten verbindenden Glimmer- und Glasteile zwischen den Elektroden in nicht kontrollierbarer Weise Leitung stattfand.

5. *Über die anomale Fortpflanzung
von Kugelwellen beim Durchgang durch
Brennpunkte;
von Fritz Reiche.*

Erste Mitteilung.

Einleitung.

Im Jahre 1890 hatte Gouy¹⁾ auf rein theoretischem Wege, durch Anwendung des Huygensschen Prinzips in der alten Fassung, gefunden, daß die Schwingung in der Wellenfläche einer Kugelwelle nach dem Durchgang durch den Brennpunkt um eine halbe Periode beschleunigt sei. Er bestätigte diesen Satz auf experimentellem Wege, indem er bei dem Fresnelschen Spiegelversuch den einen ebenen Spiegel durch einen Hohlspiegel ersetzte. Der bei ebenen Spiegeln *weiße* mittlere Interferenzstreifen war in diesem Falle *schwarz*, wenn die vom Hohlspiegel kommende Kugelwelle ihren Brennpunkt durchlaufen hatte, bevor sie mit der anderen Welle interferierte.

Im Laufe der folgenden Jahre wurde Gouys Resultat von anderen Forschern bestätigt:

Joubin²⁾ und Fabry³⁾ beleuchteten den Apparat für Newtonsche Ringe mit einer punktförmigen Lichtquelle. Es entstehen zwei reelle Bildpunkte. Beobachtet man nun die Interferenzringe im Raume vor dem Apparat, dann ist auf der Strecke außerhalb der beiden Bildpunkte die Mitte des Ringsystems *schwarz*, zwischen den Bildpunkten dagegen *weiß*.

Auch Zeeman⁴⁾ fand Gouys Resultat bestätigt, indem er folgende Anordnung wählte: Er stellte eine plankonvexe

1) L. G. Gouy, Compt. rend. 110. p. 1251—1253. 1890; Ann. de chim. et phys. (6) 24. p. 145—213. 1891.

2) P. Joubin, Compt. rend. 115. p. 932—933. 1892.

3) Ch. Fabry, Journ. de Phys. (3) 2. 1893.

4) P. Zeeman, Versl. K. Ak. van Wet. Amsterdam. Afd. Natuurk. 6. p. 11—13. 1897/98.

Linse aus Kalkspat, in der die Achse in der ebenen Fläche lag, so zwischen parallele oder gekreuzte Nicols, daß die Achse einen Winkel von 45° mit den Hauptschnitten bildete.

Beleuchtete man dies System mit einer punktförmigen Lichtquelle, von der die Linse zwei reelle Bildpunkte getrennt entwarf, so beobachtete man ein System konzentrischer Interferenzringe. War die Mitte auf der Strecke außerhalb der beiden Bildpunkte z. B. weiß, so war sie schwarz zwischen den Bildpunkten.

Bei allen diesen Experimenten war es jedoch nicht gelungen, die Beobachtungen bis in die unmittelbare Nachbarschaft des Brennpunktes auszudehnen, da dann stets die Interferenzfiguren undeutlich wurden.

Um deshalb das Gesetz zu erforschen, nach dem die anomale Phasenänderung in der Nähe des Brennpunktes sich vollzog, griff man zur Theorie, indem man den Brennpunkt einem Quellpunkt von Wellen gleichsetzte.¹⁾ In der Tat fand man hierdurch eine anomale Phasenbeschleunigung, die sich jedoch nur in einem Umkreis weniger Wellenlängen vom Störungszentrum hätte bemerkbar machen können. Diese Identifizierung des Brennpunktes mit einem Störungszentrum erschien etwas gewaltsam. Denn ein Brennpunkt ist *nicht* ein Quellpunkt der Wellenenergie, sondern *zugleich* Senkpunkt und Quellpunkt; er bildet sozusagen nur eine Durchgangsstation für die Energie der Wellen.

Sagnac war der erste, der diese Theorie, die einen Brennpunkt einem Erregungszentrum gleichsetzt, widerlegte.

In einer Reihe theoretischer und experimenteller Untersuchungen²⁾ zeigte Sagnac, daß es lediglich die *Beugung der Wellen* an den Begrenzungen der benutzten optischen Instrumente (Linse, Hohlspiegel) sei, die längs der Achse Phasen-anomalien hervorrufe. Er wies nach, daß ein anomales Fortschreiten der Wellen bestehen bleibe, selbst wenn kein Brennpunkt vorhanden sei und daß, wenn die Welle einen

1) W. H. Julius, Archives Néerl. (1) 28. (1895); P. Zeeman, Archives Néerl. (2) 4. (1901); Physik. Zeitschr. 1. p. 542. (1900).

2) G. Sagnac, Journ. de Phys. 2. p. 721—727. (1903); Compt. rend. 138. p. 479—481, 619—621, 678—680. (1904); Boltzmann-Festschrift p. 528 bis 536. (1904).

Brennpunkt durchlaufe, die Anomalien in einer Reihe abwechselnder Beschleunigungen und Verzögerungen der Phase beständen, die sich vor und hinter dem Brennpunkt wiederholten. Dies „anomale“ Gebiet dehnt sich um so mehr zu beiden Seiten des Brennpunktes aus, je kleiner die Öffnung des optischen Instrumentes ist.

In weiterer Entfernung vom Brennpunkt, wo die Oszillationen der Phase erloschen sind, ist die Differenz der Phasenanomalien vor und hinter dem Brennpunkt gleich einer halben Schwingungsdauer, entsprechend dem von Gouy gefundenen Resultat. Im Brennpunkt selbst ist die Phasenanomalie stetig.

Sagnac wiederholte Zeemans Versuch mit einer Kalkspatlinse von größeren Brennweiten und engerer Blende (Durchmesser der Blende unter 15 mm) und fand seine Resultate vollständig bestätigt.

Auf Anregung von Hrn. Prof. O. Lummer unternahm ich es, die Frage der anomalen Fortpflanzung im Brennraume nochmals zu prüfen.

Den Fabry-Joubinschen Versuch fand ich in allen Einzelheiten bestätigt.

Für den Zeeman-Sagnacschen Versuch benutzte ich eine von der Firma Zeiss hergestellte plankonvexe Kalkspatlinse, deren Brennweiten etwa 304 cm und 412 cm waren. Die optische Achse der Linse lag in der ebenen Fläche.

Das Licht einer Hg-Lampe Q (Fig. 1) wurde durch einen Hohlspiegel auf ein sehr kleines kreisförmiges, in einem Metall-

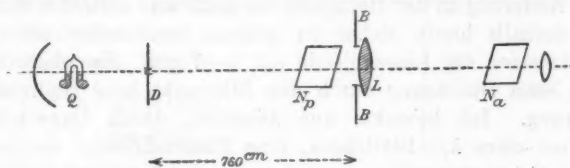


Fig. 1.

schirm angebrachtes Diaphragma D konzentriert, durchlief den polarisierenden Nicol N_p , dann die unmittelbar hinter ihm aufgestellte, mit der Blende BB versehene Kalkspatlinse L und gelangte von dort in den mit einer stark vergrößernden Lupe versehenen Analysator N_a , dessen Abstand von der Linse be-

liebig variiert werden konnte. Der Abstand des beleuchteten Diaphragmas von der Linse betrug etwa 760 cm.

Kreuzte man die Nicols und stellte die Linse so, daß ihre optische Achse einen Winkel von 45° mit den Hauptschnitten der Nicols bildete, so erblickte man ein System konzentrischer Ringe. Betrug der Durchmesser der Linsenblende 3 cm, so zeigte ein Versuch vor dem ersten Bildpunkt eine helle Mitte; etwa $\frac{1}{3}$ m vor dem Bildpunkt schon wurde die Erscheinung undeutlich und blieb es bis etwa $\frac{1}{3}$ m hinter den Bildpunkt; dann trat, immer deutlicher, eine dunkle Mitte hervor, bis in der Nähe des zweiten Bildpunktes diese wieder undeutlich wurde, um sich wiederum in eine helle Mitte zu verwandeln.

Beschränkte man dagegen den Durchmesser der Linsenblende auf 1 cm, so waren die von Sagnac beobachteten Helligkeitsschwankungen des Ringzentrums deutlich zu erkennen. Insbesondere konnte ich auch bestätigen, daß beim Durchgang durch die Bildpunkte *keine plötzliche* Helligkeitsänderung des Zentralbildes eintrat. Die Mitte des Ringsystems, die kurz vor dem ersten Bildpunkt große Helligkeit zeigte, blieb in gleicher Helligkeit bestehen, wenn man mit dem Analysator den Bildpunkt passierte.

Da nun jedoch, worauf schon Sagnac hinwies, in der Nähe des ersten Bildpunktes die Amplitude der Welle, die diesen Bildpunkt bildet, sehr viel größer ist als die Amplitude der anderen Welle, so konnte es wohl sein, daß, trotz eines plötzlichen Phasensprunges im Bildpunkte, doch keine merkbare Änderung in der Helligkeit des Zentrums auftreten würde. Um deshalb hierin sicher zu gehen, beschränkte ich den Durchmesser der Linsenblende auf 5—7 mm. Es zeigte sich dann beim Durchgang durch den Bildpunkt *keine* Helligkeitsänderung. Ich bewirkte nun *künstlich*, durch Dazwischenschalten eines $\lambda/2$ -Blättchens, eine Phasendifferenz von einer halben Schwingungsdauer zwischen den beiden interferierenden Wellen, und sofort sprang die Helligkeit der Mitte um; das Zentrum des Ringsystems wurde dunkel.

Sagnac schloß aus diesen Erscheinungen, daß die Phase im Brennpunkt stetig verlaufe und daß es lediglich der Einfluß der Beugung sei, der die betrachteten Anomalien hervorrufe. Ich glaube auf Grund theoretischer Betrachtungen zu dem

Res
den
pun
que

wer
bind
erge
vorh

Vek

(1)

(2)

wo
die
Vak
chur
noch

(3)

(4)

pola
die

(5)

abhä

(6)

p. 34

Resultat gelangt zu sein, daß die Experimente keinen eindeutigen Schluß auf das Verhalten des Lichtvektors im Brennpunkte zulassen, wenn man nicht über das Wesen der Lichtquelle eine bestimmte Vorstellung einführt.

Diese Ergebnisse seien im folgenden mitgeteilt.

§ 1.

In diesem Paragraphen sollen die Folgerungen entwickelt werden, die sich aus den Maxwell'schen Gleichungen in Verbindung mit dem Energieprinzip für *vollständige* Kugelwellen ergeben. In diesem Falle ist also keine „Beugung“ der Wellen vorhanden.

Die Maxwell'schen Gleichungen lauten in der bekannten Vektorform für das Vakuum:

$$(1) \quad \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \operatorname{curl} \mathfrak{H},$$

$$(2) \quad \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -c \operatorname{curl} \mathfrak{E},$$

wo \mathfrak{E} und \mathfrak{H} elektrische und magnetische Feldstärke sind, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Zu den beiden Gleichungen (1) und (2) kommen noch

$$(3) \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0,$$

$$(4) \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0.$$

Wir führen nun Raumpolarkoordinaten ein durch die Beziehungen (Fig. 2):

$$(5) \quad \begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ z = r \cos \vartheta. \end{cases}$$

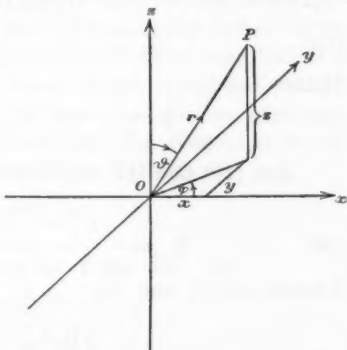


Fig. 2.

Nimmt man an, daß alle Größen, außer von t , nur von r abhängen, so folgt aus (1), (2), (3), (4), (5) folgendes System¹⁾:

$$(6) \quad \mathfrak{E}_r = \mathfrak{H}_r = 0,$$

1) B. Riemann-Weber, Part. Diffgl. der math. Phys. Bd. II. p. 340. 1901.

$$(7) \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_\phi}{\partial t} = - \frac{c}{r} \frac{\partial (r \mathfrak{H}_\varphi)}{\partial r},$$

$$(8) \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_\varphi}{\partial t} = + \frac{c}{r} \frac{\partial (r \mathfrak{H}_\phi)}{\partial r},$$

$$(9) \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_\phi}{\partial t} = + \frac{c}{r} \frac{\partial (r \mathfrak{E}_\varphi)}{\partial r},$$

$$(10) \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial t} = - \frac{c}{r} \frac{\partial (r \mathfrak{E}_\phi)}{\partial r}.$$

Aus (7) und (10) folgt durch Elimination von \mathfrak{H}_φ die partielle Differentialgleichung

$$(11) \quad \frac{\partial^2 (r \mathfrak{E}_\phi)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 (r \mathfrak{E}_\phi)}{\partial r^2},$$

deren Lösung durch

$$(12) \quad \mathfrak{E}_\phi = \frac{f_1 \left(t + \frac{r}{c} \right) + g_1 \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}$$

gegeben ist. f_1 und g_1 bezeichnen beliebige Funktionen.

Aus (8) und (9) folgt analog

$$(13) \quad \mathfrak{E}_\varphi = \frac{f_2 \left(t + \frac{r}{c} \right) + g_2 \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}.$$

Daher

$$(14) \quad |\mathfrak{E}| = \frac{1}{r} \sqrt{(f_1 + g_1)^2 + (f_2 + g_2)^2}.$$

Aus (10) und (12) ergibt sich

$$(15) \quad \mathfrak{H}_\varphi = - \frac{f_1 \left(t + \frac{r}{c} \right) - g_1 \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}.$$

Ebenso aus (9) und (13)

$$(16) \quad \mathfrak{H}_\phi = \frac{f_2 \left(t + \frac{r}{c} \right) - g_2 \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}.$$

Daher

$$(17) \quad |\mathfrak{H}| = \frac{1}{r} \sqrt{(f_1 - g_1)^2 + (f_2 - g_2)^2}.$$

Die im Volumen $d\tau$ steckende Energie ist

$$(18) \quad dE = \frac{d\tau}{8\pi} \{\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2\}.$$

Setzt man hier (14) und (17) ein, so folgt:

$$(19) \quad dE = \frac{d\tau}{4\pi} \frac{f_1^2 \left(t + \frac{r}{c}\right) + f_2^2 \left(t + \frac{r}{c}\right) + g_1^2 \left(t - \frac{r}{c}\right) + g_2^2 \left(t - \frac{r}{c}\right)}{r^3}.$$

Die in (12), (13), (15), (16) enthaltenen Lösungen unserer Maxwell'schen Gleichungen stellen zwei Systeme konzentrischer Kugelwellen dar, von denen das eine, durch die Funktionen f_1 und f_2 charakterisierte System, nach dem Nullpunkt der Koordinaten konvergiert, während das durch g_1 und g_2 dargestellte System von diesem Punkte aus divergiert.

Wir wollen zur Vereinfachung der Rechnungen annehmen, die Wellen seien polarisiert und zwar sei für alle Zeiten t

$$(20) \quad \mathfrak{E}_\varphi = \mathfrak{H}_\varphi = 0.$$

Also

$$(21) \quad f_2 = g_2 = 0.$$

Für f_1 und g_1 wollen wir nun einfach f und g schreiben. Diese beiden Funktionen scheinen vorläufig voneinander unabhängig zu sein. Wir wollen jetzt untersuchen, welche Folgerungen sich aus dem Energieprinzip für die Abhängigkeit der beiden Funktionen f und g voneinander ziehen lassen. Beschreibt man um den Anfangspunkt eine Kugel vom Radius R und bezeichnet mit E die in dieser Kugel enthaltene elektromagnetische Energie, mit \mathfrak{E}_r die nach dem Inneren gerichtete Energieströmung durch die Oberfläche der Kugel, so besagt das Energieprinzip, daß die Beziehung besteht:

$$(22) \quad \frac{\partial E}{\partial t} = \int \mathfrak{E}_r d\sigma,$$

wo $d\sigma$ das Flächenelement der Kugel ist. Ist

$$d\tau = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

das Volumelement der Kugel, so ist

$$E = \frac{1}{4\pi} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \frac{f^2 + g^2}{r^2}$$

oder

$$(23) \quad E = \int_0^R dr \left\{ f^2 \left(t + \frac{r}{c}\right) + g^2 \left(t - \frac{r}{c}\right) \right\}.$$

Ferner ist

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_r &= -\mathfrak{E}_r = -\frac{c}{4\pi} \mathfrak{E}_\vartheta \cdot \mathfrak{H}_\varphi, \\ &= \frac{c}{4\pi} \frac{f^2 - g^2}{r^2},\end{aligned}$$

und da

$$d\sigma = R^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

so folgt

$$(24) \quad \int \mathfrak{E}_r \, d\sigma = c \left\{ f^2 \left(t + \frac{R}{c} \right) - g^2 \left(t - \frac{R}{c} \right) \right\}.$$

Aus (22), (23) und (24) folgt so:

$$(25) \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R d r \left\{ f^2 \left(t + \frac{r}{c} \right) + g^2 \left(t - \frac{r}{c} \right) \right\} = c \left\{ f^2 \left(t + \frac{R}{c} \right) - g^2 \left(t - \frac{R}{c} \right) \right\}.$$

Setzt man

$$t + \frac{r}{c} = u,$$

$$t - \frac{r}{c} = v,$$

so wird

$$\begin{aligned}\int_0^R f^2 \left(t + \frac{r}{c} \right) d r &= c \int_{u=t}^{u=t+\frac{R}{c}} f^2(u) d u, \\ \int_0^R g^2 \left(t - \frac{r}{c} \right) d r &= -c \int_{v=t}^{v=t-\frac{R}{c}} g^2(v) d v\end{aligned}$$

und daher folgt aus (25)

$$\begin{aligned}c \left\{ f^2 \left(t + \frac{R}{c} \right) - f^2(t) - g^2 \left(t - \frac{R}{c} \right) + g^2(t) \right\} \\ = c \left\{ f^2 \left(t + \frac{R}{c} \right) - g^2 \left(t - \frac{R}{c} \right) \right\},\end{aligned}$$

d. h.

$$(26) \quad f^2(t) = g^2(t)$$

oder

$$(27) \quad \underline{g(t) = \pm f(t)}.$$

Wir erhalten also aus dem Energieprinzip eine doppeldeutige Beziehung zwischen den die konvergente und divergente Welle charakterisierenden Funktionen f und g .

Es sind daher die beiden möglichen Lösungssysteme folgende.

A.

$$(28) \quad \begin{cases} g(t) = +f(t), \\ \mathfrak{E}_\phi = \frac{f\left(t + \frac{r}{c}\right) + f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = -\frac{f\left(t + \frac{r}{c}\right) - f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \end{cases}$$

B.

$$(29) \quad \begin{cases} g(t) = -f(t), \\ \mathfrak{E}_\phi = \frac{f\left(t + \frac{r}{c}\right) - f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = -\frac{f\left(t + \frac{r}{c}\right) + f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}. \end{cases}$$

Wir wollen im folgenden stets periodische Lösungen annehmen, also

$$f(t) = a \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

setzen; und die Folgerungen betrachten, die sich aus (28) und (29) für die Richtung der Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} an entsprechenden Punkten vor und nach dem Durchlaufen des Brennpunktes O ergeben.

Es seien P und P' (Fig. 3) zwei entsprechende Punkte in gleicher Entfernung von O , also $r' = r$. Wir betrachten die nach O konvergierende Kugelwelle in P , die von O aus divergierende Welle in P' . Es sei

$$r = r' = a \cdot \lambda = a c T,$$

d. h. es sei die Entfernung der Punkte P und P' vom

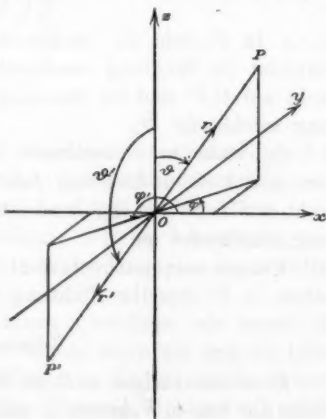


Fig. 3.

Brennpunkt ein Vielfaches der Wellenlänge. Diese Bestimmung ist nur deshalb getroffen, weil dann an den Punkten P und P' die Erscheinungen am klarsten zutage treten.

Lösung A.

Nach (28) gilt für die konvergente Welle in P :

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_\vartheta &= \frac{a}{r} \cos 2\pi \frac{t}{T} \\ \mathfrak{H}_\varphi &= -\frac{a}{r} \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Konvergente} \\ \text{Welle in } P. \end{array}$$

Für die divergente Welle in P' gilt:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_{\vartheta'} &= \frac{a}{r} \cos 2\pi \frac{t}{T} \\ \mathfrak{H}_{\varphi'} &= \frac{a}{r} \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Divergente} \\ \text{Welle in } P'. \end{array}$$

Wählen wir z. B. t so, daß

$$\cos 2\pi \frac{t}{T} > 0$$

ist, so ist:

$$\begin{aligned} \text{in } P \quad & \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_\vartheta > 0, \\ \mathfrak{H}_\varphi < 0; \end{array} \right. \\ \text{in } P' \quad & \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_{\vartheta'} > 0, \\ \mathfrak{H}_{\varphi'} > 0; \end{array} \right. \end{aligned}$$

d. h.: In P steht \mathfrak{E}_ϑ senkrecht auf OP und ist *nach unten* gerichtet (in Richtung *wachsender* ϑ). In P' steht $\mathfrak{E}_{\vartheta'}$ senkrecht auf OP' und ist ebenfalls *nach unten* gerichtet (in Richtung *wachsender* ϑ).

\mathfrak{H}_φ steht in P senkrecht auf OP und \mathfrak{E}_ϑ und ist *nach vorn* gerichtet (in Richtung *fallender* φ). In P' steht $\mathfrak{H}_{\varphi'}$ senkrecht auf OP' und $\mathfrak{E}_{\vartheta'}$ und ist *nach vorn* gerichtet (in Richtung *wachsender* φ).

Um es zusammenzufassen: Die beiden Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} haben in P' dieselbe Richtung wie in P .

Lösung B.

Eine dem vorigen analoge Betrachtung zeigt, daß in diesem Falle die beiden Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} in P' die entgegengesetzte Richtung haben, wie in P .

Wir können also sagen: die Maxwell'schen Gleichungen geben uns, mit dem Energieprinzip verknüpft, für den Fall reiner konzentrischer Kugelwellen das Resultat, daß entweder die Vektoren \mathcal{E} und \mathcal{H} beim Durchgang durch den Brennpunkt ihr Zeichen beibehalten (Lösung A) oder daß *beide* Vektoren ihr Zeichen umkehren (Lösung B).

Es sei hier schon darauf hingewiesen, daß die betrachteten Lösungen die Frage nach dem Ursprung der Wellen gänzlich außer Acht lassen. Die Wellen kommen dauernd aus dem Unendlichen, durchlaufen den Brennpunkt und kehren ins Unendliche zurück. Dabei strömt die Energie *überall genau senkrecht* durch die Kugelflächen.

§ 2.

Wir wollen nun im folgenden den Einfluß der Beugung auf kugelförmige Wellen berechnen.

Um die Ideen zu fixieren und uns dem oben geschilderten Zeeman-Sagnacschen Versuch zu nähern, sei das zu lösende Problem folgendermaßen gestellt:

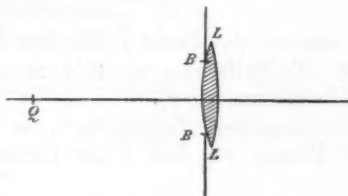


Fig. 4.

Der Punkt Q (Fig. 4) sendet Kugelwellen nach der Linse LL , die durch die Blende BB begrenzt ist; es handelt sich darum, die Beugungserscheinung hinter der Linse zu berechnen.

Wir setzen voraus, die Öffnung BB sei kreisförmig, und ihr Radius ρ_0 sei groß gegen die Wellenlänge des angewandten Lichtes.

Zur Lösung unseres Problems berechnen wir zuerst die Beugungserscheinungen, die entstehen, wenn wir uns die Linse fortdenken. Wir benutzen dabei das Huygens'sche Prinzip in der strengen, Kirchhoffschen Fassung, die uns mit großer Annäherung die tatsächlichen Verhältnisse ergibt.

Q (Fig. 5) sei der leuchtende Punkt in der Entfernung q vom Koordinatenanfangspunkt O , der in der Mitte der Blende BB vom Radius $OB = \rho_0$ liegt. P , in der Entfernung x von O ,

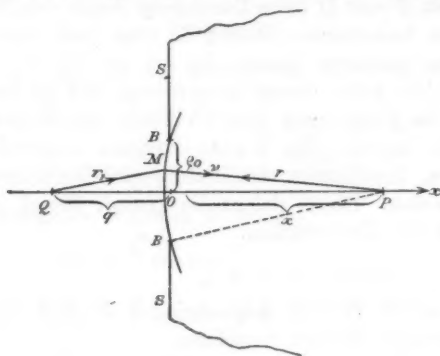


Fig. 5.

sei der Punkt, für den man die Beugungserscheinung berechnen will.

Wir legen nun um den Punkt P mit dem Radius $PB = r$ eine Kugelfläche. Die Entfernung von Q bis zu einem Punkte M dieser Kugelfläche nennen wir r_1 .

Bezeichnet nun φ den „Lichtvektor“, so ist nach dem Huygensschen Prinzip zur Zeit t die Lichterregung in P gegeben durch

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\pi\varphi_P = \int d\sigma \Omega_v, \\ \text{wo} \\ \Omega_v = \left\{ \varphi \frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{r} - \frac{1}{cr} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial v} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right\}_t - \frac{r}{c}. \end{array} \right.$$

Es ist dabei $d\sigma$ das Element einer um P geschlossenen, Q ausschließenden, Integrationsfläche, v die innere Normale dieser Fläche, r der Abstand des Elementes $d\sigma$ vom „Aufpunkt“ P .

Die Integrationsfläche sei nun gebildet erstens von dem Schirm SS , in dem sich die kreisförmige Öffnung befindet, und den wir uns im Unendlichen um den Punkt P herum geschlossen denken, zweitens von dem Stück der um P be-

beschriebenen Kugelfläche vom Radius r , das von der Blende BB ausgeschnitten wird.

Machen wir nun die bekannte Annahme, daß φ und $\partial \varphi / \partial \nu$ nur auf diesem Stück der Kugelfläche um P von Null verschieden sind, und daß ihr Wert dort derselbe ist, den sie bei freier Ausbreitung der Wellen annehmen würden, so hat man die Integration in (30) nur über dieses Stück der Kugelfläche zu erstrecken.

Dabei ist dann

$$\frac{\partial r}{\partial \nu} = -1,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}.$$

Die auf die Integrationsfläche treffenden Wellen sind von Q divergierende Kugelwellen. Wir setzen daher in einem Punkte M der Integrationsfläche

$$(31) \quad \varphi = \frac{a}{r_1} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r_1}{\lambda} \right)$$

in bekannter Bezeichnung.

Dann wird nach (30)

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Omega_\nu = \frac{2\pi a}{\lambda r r_1} \sin \Theta [-1 - \cos(r_1 \nu)] \\ \quad + \frac{a}{r r_1} \cos \Theta \left[\frac{1}{r} + \frac{\cos(r_1 \nu)}{r_1} \right], \\ \text{wo} \\ \Theta = 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r+r_1}{\lambda} \right), \end{array} \right.$$

Nun ist

$$\cos(r_1 \nu) = -\cos(r_1 r) = \frac{(q+x)^2 - r_1^2 - r^2}{2 r r_1},$$

also

$$\Omega_\nu = \frac{2\pi a}{\lambda r r_1} \sin \Theta \left[-1 - \frac{(q+x)^2 - r_1^2 - r^2}{2 r r_1} \right] \\ + \frac{a}{r r_1} \cos \Theta \left[\frac{1}{r} + \frac{(q+x)^2 - r_1^2 - r^2}{2 r r_1^2} \right].$$

Man sieht nach leichter Rechnung unter Beachtung, daß r und $q+x$ dabei Konstanten sind, daß die Beziehung gilt

$$(33) \quad \frac{\partial}{\partial r_1} \left[a \cos \Theta \frac{(r_1 - r)^2 - (q+x)^2}{2 r r_1} \right] = r r_1 \Omega_\nu.$$

Die Integrationsfläche ist eine Kugelkalotte. Wir bilden ein Flächenelement $d\sigma$, indem wir die Kalotte durch zwei parallele, im Abstand $d\xi$ voneinander befindliche, zur X -Achse senkrechte Ebenen schneiden (Fig. 6).

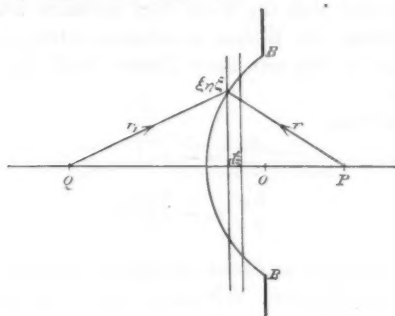


Fig. 6.

Dann ist

$$d\sigma = 2\pi r d\xi$$

der Inhalt der gebildeten Zone. Ist ξ der Abstand der Zone von der X -Achse, so gilt

$$r^2 - (x - \xi)^2 = r_1^2 - (q + \xi)^2,$$

woraus

$$r^2 - x^2 + q^2 + 2(q + x)\xi = r_1^2.$$

Differenziert man hier, so folgt:

$$2(q + x)d\xi = 2r_1 dr_1$$

und daher

$$(34) \quad d\sigma = 2\pi r \frac{r_1 dr_1}{q + x}.$$

Unter Benutzung von (33) und (34) folgt aus (30):

$$4\pi\varphi_P = \frac{2\pi a}{q + x} \int_{r_1 = q + x - r}^{r_1 = \sqrt{q^2 + \varrho_0^2}} d r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} \left[\cos \Theta \frac{(r_1 - r)^2 - (q + x)^2}{2 r r_1} \right].$$

Also

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{a}{q + x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q + x}{\lambda} \right) \\ & + a \frac{(\sqrt{q^2 + \varrho_0^2} - \sqrt{x^2 + \varrho_0^2})^2 - (q + x)^2}{4(q + x)\sqrt{x^2 + \varrho_0^2}\sqrt{q^2 + \varrho_0^2}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\sqrt{x^2 + \varrho_0^2} + \sqrt{q^2 + \varrho_0^2}}{\lambda} \right) \end{aligned} \right.$$

Das erste Glied stellt die Lichterregung dar, die in P herrschen würde, wenn keine beugende Öffnung vorhanden wäre. Das zweite Glied rührt daher vom Einfluß der beugenden Öffnung her.

Wir bringen nun φ_P auf die Form

$$(36) \quad \varphi_P = \frac{A}{q+x} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q+x}{\lambda} \right) + \delta \right].$$

Wir können dann φ_P als eine Kugelwelle mit von x abhängender Amplitude A betrachten, deren Phase gegen die Phase ungestörter Fortpflanzung um den Winkel δ (der natürlich eine Funktion von x wird), verschoben ist. Wir nennen δ die Phasenanomalie. Um nun φ_P auf die obige Form zu bringen, müssen wir setzen:

$$(36a) \quad \begin{cases} A \cos \delta = \\ \frac{a}{2} \left\{ \frac{\varrho_0^2 - qx - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}}{\sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \cdot \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}} \cos 2\pi \frac{q+x - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} - \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}}{\lambda} + 2 \right\}, \\ A \sin \delta = \\ \frac{a}{2} \left\{ \frac{\varrho_0^2 - qx - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}}{\sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \cdot \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}} \sin 2\pi \frac{q+x - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} - \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}}{\lambda} \right\}. \end{cases}$$

Quadrieren und addieren wir diese Gleichungen, so steht links A^2 und wir erhalten für A zwei entgegengesetzt gleiche Werte. Wir setzen nun fürs erste fest:

$$(37) \quad A > 0.$$

Dann ist durch die beiden Gleichungen (36a) der Quadrant, in dem δ liegt, bestimmt.

Wir wollen nun im folgenden stets voraussetzen, daß ϱ_0 klein sei gegen x und q .

Dann ist

$$\begin{aligned} \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} &= q + \frac{\varrho_0^2}{2q}, \\ \sqrt{x^2 + \varrho_0^2} &= x + \frac{\varrho_0^2}{2x}. \end{aligned}$$

Daher wird:

$$\frac{\varrho_0^2 - qx - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \cdot \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}}{\sqrt{q^2 + \varrho_0^2} \cdot \sqrt{x^2 + \varrho_0^2}} = -2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\varrho_0}{x} + \frac{\varrho_0}{q} \right)^2$$

und

$$q + x - \sqrt{q^2 + \varrho_0^2} - \sqrt{x^2 + \varrho_0^2} = -\frac{\varrho_0^2}{2} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{x} \right).$$

Es wird also

$$(36b) \begin{cases} A \cos \delta = \frac{a}{2} \left\{ 2 - \left[2 - \frac{1}{2} \left(\frac{q_0}{x} + \frac{q_0}{q} \right)^2 \right] \cos \frac{\pi q_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{x} \right) \right\}, \\ A \sin \delta = \frac{a}{2} \left\{ \left[2 - \frac{1}{2} \left(\frac{q_0}{x} + \frac{q_0}{q} \right)^2 \right] \sin \frac{\pi q_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{x} \right) \right\}. \end{cases}$$

Setzt man

$$(38) \quad \frac{\pi q_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{q} \right) = \vartheta_0,$$

so wird

$$(39) \quad A^2 = \frac{a^2}{4} \left\{ 4 + \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right)^2 - 4 \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right) \cos \vartheta_0 \right\}.$$

Dies ist, bis auf den Faktor $1/(q+x)^2$, die Intensität im Punkte P . Die Amplitude dort ist nach Festsetzung die positive Wurzel aus A^2 und δ bestimmt sich dann aus der Gleichung:

$$(40) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right) \sin \vartheta_0}{2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right) \cos \vartheta_0}.$$

wobei der Quadrant, in dem δ liegt, aus den beiden Gleichungen:

$$(41) \quad \begin{cases} (+A) \cos \delta = \frac{a}{2} \left\{ 2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right) \cos \vartheta_0 \right\}, \\ (+A) \sin \delta = \frac{a}{2} \left\{ \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta_0^2}{\pi^2 q_0^2} \right) \sin \vartheta_0 \right\} \end{cases}$$

zu schließen ist.

Läßt man die Lichtquelle Q ins Unendliche rücken und nimmt *ebene* Wellen als einfallend an, so bleiben die Beziehungen (40) und (41) bestehen, nur daß jetzt an Stelle der Gleichung (38) die Gleichung

$$(38a) \quad \vartheta' = \frac{\pi q_0^2}{\lambda x}$$

tritt. (39) gibt dann direkt die Intensität in P an. Man sieht sofort, daß die Intensität längs der Achse *Oszillationen* ausführt und mit unendlich wachsendem x der Null zustrebt.

Wir wollen indessen die Intensitätsverhältnisse hier nicht eingehender betrachten, dagegen den Verlauf der Phasenverschiebung δ näher ins Auge fassen.

δ ist = 0, wenn $\vartheta' = a\pi$ ($a = 1, 2, 3, \dots$), d. h. wenn

$$x = \frac{q_0^2}{a\lambda} \quad (a = 1, 2, 3, \dots).$$

Für $a = 0$ erscheint $\operatorname{tg} \delta$ in der Form $0/0$ und wenn man durch Differenzieren des Zählers und Nenners den sogenannten „wahren Wert“ bildet, so folgt, daß für $\vartheta' = 0$ $\delta = \pi/2$ wird. Mit unendlich wachsendem x nähert sich also von dem Wert $x = \varrho_0^2/\lambda$ an (wo $\delta = 0$ ist) δ immer mehr dem Werte $\pi/2$.

Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Stellen, an denen $\delta = 0$ ist, ist

$$x_a - x_{a+1} = \frac{\varrho_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a+1} \right) \quad \text{oder} \quad d = \frac{\varrho_0^2}{\lambda a(a+1)};$$

d. h.: je mehr man sich der beugenden Öffnung nähert, um so näher rücken die Stellen, an denen $\delta = 0$ wird, aneinander. δ ist, solange x endlich bleibt, überall dem absoluten Betrage nach kleiner als $\pi/2$; erst für $x = \infty$ nimmt δ den Wert $\pi/2$ an.

Um die Lage der Maxima und Minima von δ kennen zu lernen, beachten wir, daß in der Formel (40) die Größen

$$\frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta'^2}{\pi^2 \varrho_0^2} = \frac{\varrho_0^2}{2 x^2}$$

sehr klein sind. Vernachlässigen wir diese Größen gegen 2, so gelangen wir zu einer Formel:

$$(42) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{2 \sin \vartheta'}{2 - 2 \cos \vartheta'},$$

die wir als „ungenau“ Formel bezeichnen können. Man sieht sofort, daß in diesem Fall δ den Wert 0 annimmt für $\vartheta' = \pi, 3\pi, 5\pi$ usw., daß dagegen für $\vartheta' = 0, 2\pi, 4\pi$ usw. $\delta = \pi/2$ wird und außerdem an diesen Stellen einen Sprung von $+\pi/2$ nach $(-\pi/2)$ macht.

Der Verlauf von δ nach der „ungenauen“ Formel (42) wäre somit der in Fig. 7 dargestellte:

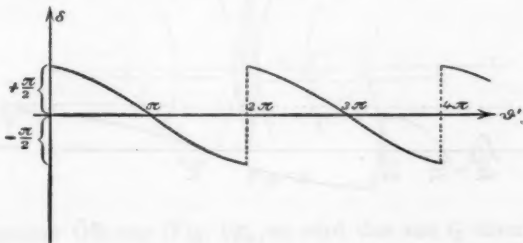


Fig. 7.

Fig. 8 würde δ als Funktion von x darstellen.

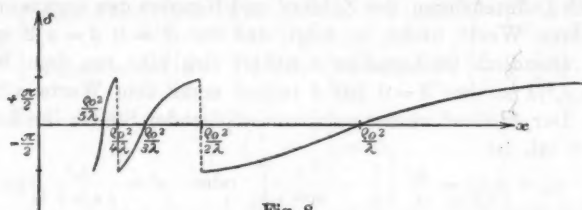


Fig. 8.

Nun macht sich aber in der genaueren Formel der Einfluß der Glieder $\frac{1}{2} \lambda^2 \vartheta'^2 / \pi^2 \varrho_0^2$ geltend, und zwar um so mehr, je größer ϑ' ist, d. h. je kleiner x wird. Diese Glieder bewirken, daß an den Stellen $\varrho_0^2 / 2\lambda$, $\varrho_0^2 / 4\lambda$ usw. δ nicht einen Sprung macht, sondern stetig durch Null hindurchgeht. Dadurch verschieben sich die Maxima und Minima etwas und zwar um so mehr, je kleiner x wird, und, absolut genommen, werden sie kleiner mit fallenden x . Das Bild der δ -Kurven ändert sich also etwas und nach der genaueren Formel stellen nun Figg. 9 und 10 den Verlauf von δ als Funktion von ϑ' bzw. von x dar.

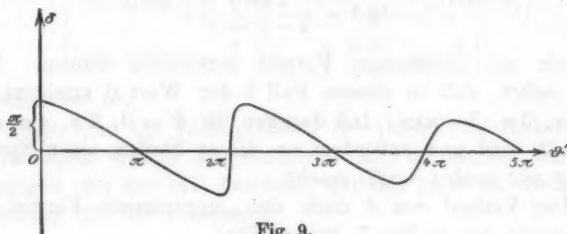


Fig. 9.

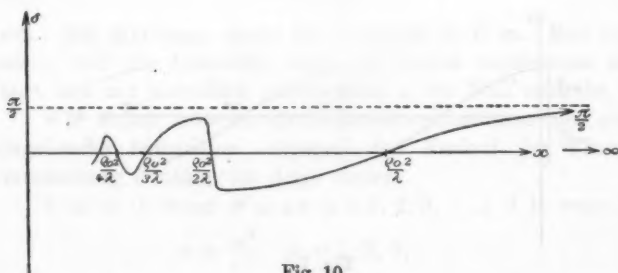


Fig. 10.

Mit fallendem x nehmen die Oszillationen von δ allmählich ab und erlöschen.

§ 3.

Wie gelangt man nun von den im vorigen Paragraphen abgeleiteten Resultaten zur Lösung des Problems mit der Linse?

Wir beschreiten zu diesem Ende folgenden Weg. Es war nach (35) die Lichterregung in P dargestellt durch

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_P &= \frac{a}{q+x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q+x}{\lambda} \right) \\ &\quad - a \frac{(q+x)^2 - (R_1 - R)^2}{4(q+x) R R_1} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R+R_1}{\lambda} \right), \end{aligned} \right.$$

wo

$$q^2 + \varrho_0^2 = R_1^2,$$

$$x^2 + \varrho_0^2 = R^2$$

gesetzt sind (Fig. 11).

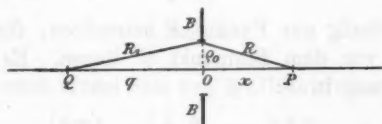


Fig. 11.

Wenn wir die Beugung *unberücksichtigt lassen*, so ist die Lichterregung in P einfach durch das erste Glied der rechten Seite von (43) dargestellt. Setzen wir *in diesem Falle* die Linse, die wir unendlich dünn voraussetzen, an die Stelle der

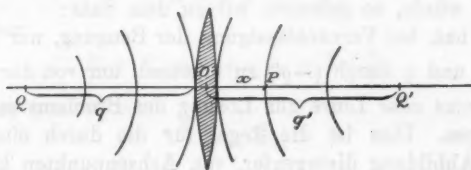


Fig. 12.

beugenden Öffnung (Fig. 12), so wird das von Q divergierende System von Kugelwellen *verwandelt in ein nach Q' konver-*

gierendes. Dabei hängt nach den Gesetzen der geometrischen Optik $OQ' = q'$ mit $OQ = q$ zusammen durch die Beziehung

$$(44) \quad \frac{1}{|q|} + \frac{1}{|q'|} = \frac{1}{|F|},$$

wo F die Brennweite der Linse bedeutet.

Die Amplitude der auf die Linse auftreffenden divergierenden Welle ist an der Linse $= a/q$. Die Amplitude der die Linse verlassenden, konvergierenden Welle sei $= a'/q'$. Dann können wir, da die Linse unendlich dünn ist

$$\frac{a'}{q'} = \frac{a}{q}$$

setzen, daher

$$a' = a \frac{q'}{q}.$$

Die Amplitude in einem Punkte P hinter der Linse, im Abstand x von O , ist dann

$$= \frac{a'}{q' - x},$$

wobei wir vorläufig nur Punkte P betrachten, für die $x < q'$ ist, die also vor dem Bildpunkt Q' liegen. Es wird daher die Lichterregung in P :

$$(45) \quad \varphi_P = \frac{a q'}{q(q' - x)} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{q' - x}{\lambda} \right).$$

Nach (44) können wir hierfür auch schreiben

$$(45a) \quad \varphi_P = \frac{a(q' - F)}{F} \cdot \frac{1}{q' - x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{q' - x}{\lambda} \right).$$

Vergleichen wir dies Resultat mit der Lichterregung, die in P ohne eingeschaltete Linse, bei unberücksichtigter Beugung herrschen würde, so gelangen wir zu dem Satz:

Man hat, bei Vernachlässigung der Beugung, nur a durch $\left(-a \frac{q'}{q}\right)$, und q durch $(-q')$ zu ersetzen, um von der Lösung des Problems ohne Linse zur Lösung des Problems mit Linse zu gelangen. Dies ist die Regel für die durch eine Linse bewirkte Abbildung divergenter, von Achsenpunkten kommenden, Kugelwellen.

Da nun, wie wir im folgenden zeigen werden, die in P unter Berücksichtigung der Beugung herrschende Lichterregung (also der durch (43) gegebene Ausdruck) sich als Superposition

von Kugelwellen auffassen läßt, so sind wir berechtigt, die eben aufgestellte Verwandlungsregel auch auf unseren Fall gebeugter Kugelwellen anzuwenden. Wir können nämlich (43) in folgender Form schreiben:

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_P &= \frac{a}{q+x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q+x}{\lambda} \right) \\ &\quad - \frac{a \sin^2 \frac{\psi}{2}}{q+x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R+R_1}{\lambda} \right), \end{aligned} \right.$$

wo ψ der Winkel QBP ist (Fig. 13).

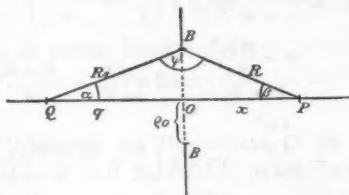


Fig. 13.

Nun ist nach einem Satz von Mollweide im Dreieck QOB

$$(R_1 - q) \cos \frac{\alpha}{2} = \varrho_0 \sin \frac{\alpha}{2}.$$

Ist α klein, was hier der Fall ist, da ja q groß ist gegen ϱ_0 , so folgt

$$R_1 = q + \varrho_0 \frac{\alpha}{2}.$$

Ebenso

$$R = x + \varrho_0 \frac{\beta}{2},$$

und daher:

$$R + R_1 = (q + x) + \varrho_0 \frac{\alpha + \beta}{2}.$$

Nun kann man setzen

$$\alpha = \frac{\varrho_0}{q},$$

$$\beta = \frac{\varrho_0}{x}.$$

Also

$$q + x = (R + R_1) \left(1 - \frac{\varrho_0^2}{2qx} \right).$$

Ferner ist

$$\sin \frac{\psi}{2} = \cos \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2} \right) = 1 - \frac{\varrho_0^2}{8q^2} - \frac{\varrho_0^2}{8x^2} - \frac{\varrho_0^2}{4qx},$$

daher

$$\sin^2 \frac{\psi}{2} = \left(1 - \frac{\varrho_0^2}{2qx} \right) - \frac{\varrho_0^2}{4} \left(\frac{1}{q^2} + \frac{1}{x^2} \right)$$

und

$$\frac{\sin^2 \frac{\psi}{2}}{q+x} = \frac{1}{R+R_1} - \frac{\varrho_0^2}{4} \frac{1}{R+R_1} \left(\frac{1}{q^2} + \frac{1}{x^2} \right).$$

Es wird also nach (46)

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_P &= \frac{a}{q+x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q+x}{\lambda} \right) \\ &\quad - \frac{a - \frac{a\varrho_0^2}{4q^2}}{R+R_1} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R+R_1}{\lambda} \right) \\ &\quad + \frac{\frac{a\varrho_0^2}{4x^2}}{R+R_1} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R+R_1}{\lambda} \right). \end{aligned} \right.$$

Wie man hieraus ersieht, kann man die Lichterregung in P bei Berücksichtigung der Beugung auffassen als Superposition zweier Kugelwellen und einer dritten Welle, die man wegen der Kleinheit des Faktors ϱ_0^2/x^2 ebenfalls mit großer Annäherung als Kugelwelle den beiden ersteren überlagern kann.

Es ist daher möglich, die oben für den Fall beugungsfreier Kugelwellen angegebene Regel (für die Abbildung dieser Wellen durch eine Linse) auch auf den hier behandelten Fall der Beugung auszudehnen. Wenden wir also diese Verwandlungsregel auf (36) an, so gelangen wir zu dem Resultat, daß, für das System Linse + Blende, die Lichterregung hinter der Linse in einem Punkte P vor dem Bildpunkt Q' dargestellt ist durch:

$$(48) \quad \varphi_P = \frac{A(q'-F)}{F(q'-x)} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{q'-x}{\lambda} \right) + \delta \right],$$

wobei, da x groß gegen ϱ_0 vorausgesetzt war, auch q' groß ist gegen ϱ_0 .

Dabei ist

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} A \cos \delta &= \frac{a}{2} \left\{ 2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^3} \right) \cos \vartheta \right\}, \\ A \sin \delta &= \frac{a}{2} \left\{ \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^3} \right) \sin \vartheta \right\}, \end{aligned} \right.$$

wo

$$(50) \quad \vartheta = \frac{\pi \varrho_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{q'} \right).$$

Aus (49) folgt

$$(51) \quad A^2 = \frac{a^2}{4} \left\{ 4 + \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right)^2 - 4 \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \cos \vartheta \right\}.$$

A ist nach Festsetzung die positive Wurzel aus A^2 , wodurch dann der Quadrant von δ bestimmt ist. Für δ ergibt sich:

$$(52) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \sin \vartheta}{2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \cos \vartheta}.$$

Die Intensität in einem Punkte P ist:

$$(53) \quad I = \frac{(q' - F)^2 A^2}{F^2 (q' - x)^2}.$$

Um die Intensität im Bildpunkte Q' zu berechnen, hat man $x = q'$, d. h. $\vartheta = 0$ zu setzen. Dann wird

$$I = \left(\frac{q' - F}{F} \right)^2 \cdot \frac{0}{0}.$$

Nun ist nach (50) und (51)

$$\frac{A^2}{(q' - x)^2} = \frac{a^2}{4} \frac{8 - 2 \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} + \frac{1}{4} \frac{\lambda^4 \vartheta^4}{\pi^4 \varrho_0^4} - \left(8 - 2 \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \cos \vartheta}{\frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^4} \cdot x^2 q'^2},$$

also für $\vartheta = 0$

$$= \frac{a^2}{4 q'^4} \{f'(\vartheta)\}_{\vartheta=0},$$

wo

$$f'(\vartheta) = \frac{2 \left(8 - 2 \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \frac{1}{4} \frac{\lambda^4 \vartheta^4}{\pi^4 \varrho_0^4}}{\frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^4}}.$$

Um den „wahren Wert“ von $f'(\vartheta)$ für $\vartheta = 0$ zu finden, muß man in $f'(\vartheta)$ Zähler und Nenner zweimal nach ϑ differenzieren und dann $\vartheta = 0$ setzen; so findet man

$$f'(\vartheta) = 4 \frac{\pi^2 \varrho_0^4}{\lambda^3}.$$

Also wird

$$I_{Q'} = \frac{a^2}{q'^2} \frac{\pi^2 \varrho_0^4}{\lambda^3} \left(\frac{1}{F} - \frac{1}{q'} \right)^2,$$

oder wenn man die Beziehung (44) benutzt und

$$\pi \varrho_0^2 = \sigma$$

setzt, wo also σ die Größe der beugenden Öffnung ist:

$$(54) \quad I_Q = \frac{\sigma^2 \sigma^2}{q^2 q'^2 \lambda^2}.$$

Die Helligkeit im Bildpunkt, oder besser gesagt, im Zentrum des mittleren Beugungsscheibchens ist um so größer, je größer die beugende Öffnung ist.

Gehen wir nun dazu über, die Phasenverschiebung δ näher zu betrachten, so sieht man sofort, daß die Formeln (49) und (52) formal mit (41) und (40) übereinstimmen, nur daß hier an Stelle des Wertes ϑ_0 aus (38) oder des speziellen Wertes ϑ' aus (38a) der Wert ϑ aus (50) tritt.

Alle Betrachtungen, die wir oben über den Verlauf von δ im Gebiete der gegen ϱ_0 großen x bis zu $x = \infty$ angestellt haben, gelten hier analog im Gebiete der gegen ϱ_0 großen x bis $x = q'$. Die Stellen, an denen $\delta = 0$ wird, sind hier gegeben durch

$$\frac{\pi \varrho_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{q'} \right) = a \pi \quad (a = 1, 2, 3, 4 \dots),$$

d. h.

$$(55) \quad x = \frac{q'}{1 + a q' \frac{\lambda}{\varrho_0^2}} \quad (a = 1, 2, 3, 4 \dots).$$

Bildet man

$$d = x_a - x_{a+1} = \frac{q'^2 \frac{\lambda}{\varrho_0^2}}{\left[1 + a q' \frac{\lambda}{\varrho_0^2} \right] \left[1 + (a+1) q' \frac{\lambda}{\varrho_0^2} \right]},$$

so sieht man, daß d um so größer ist, je kleiner a ist, d. h. die Nullstellen von δ liegen, in der Nähe des Bildpunktes Q , weiter auseinander als in größerer Entfernung von Q .

Für $a = 0$, d. h. im Bildpunkt Q selbst wird $\delta = \pi/2$, sonst ist stets

$$-\frac{\pi}{2} < \delta < +\frac{\pi}{2}.$$

δ führt also längs der Achse bis zum Bildpunkt Oszillationen aus, deren Maxima sich, je näher man dem Bildpunkt kommt, um so mehr dem Werte $\pi/2$ nähern, der erst im Bildpunkt

erreicht wird. Die Intervalle, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullstellen von δ liegen, werden um so größer, je näher man dem Bildpunkt kommt. Die den Extremalwerten von δ entsprechenden x liegen in der Nähe der Werte, die sich durch Einsetzen gradzahliger α in (55) ergeben, und zwar in um so größerer Nähe dieser Werte, je näher man sich am Bildpunkt befindet. δ fällt also steil vom Maximum zum Minimum ab. Der Verlauf von δ als Funktion von x bis $x = q'$ ist etwa der in Fig. 14 skizzierte.

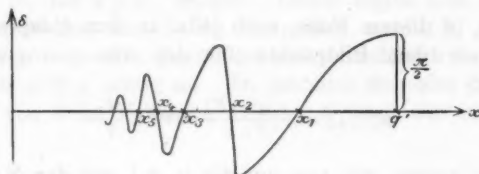


Fig. 14.

Die in der Figur durch x_1, x_2, x_3 usw. bezeichneten Punkte sind die Spezialwerte von x , die durch Formel (55) für $\alpha = 1, 2, 3$ usw. gegeben sind. Die Oszillationen von δ erfolgen um den Wert $\delta = 0$, und erlöschen allmählich, je mehr man sich vom Bildpunkt Q' in Richtung fallender x entfernt.

Die wichtigste Frage ist nun: wie gestaltet sich der weitere Verlauf von δ hinter dem Bildpunkt und was geschieht im Bildpunkt?

§ 4.

Liegt P jenseits des Bildpunktes Q' , so ist $x > q'$ und δ wird negativ.

Aus (48) folgt, daß in diesem Falle

$$(56) \quad \varphi_P = - \frac{\sqrt{A^2}(q' - F)}{F(x - q')} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - q'}{\lambda} \right) + \delta \right].$$

An der Phase erkennt man, daß die Welle nun von Q' divergiert. In der Amplitude haben wir $\sqrt{A^2}$ an Stelle des früheren $(+A)$ geschrieben und es handelt sich nun darum, über das Vorzeichen der Wurzel einen Entscheid zu treffen. Wir sind hierin nicht mehr frei, da wir ja das Vorzeichen von $\sqrt{A^2}$ für die Punkte vor Q' in bestimmter Weise festgelegt hatten. Zu

diesem Zweck denken wir uns die Beugung vernachlässigt; dann wird $A^2 = a^2$ und nach (56), da dann keine Anomalie der Phase besteht, d. h. $\delta = 0$ ist,

$$(57) \quad \varphi_P = -\frac{\pm a(q' - F)}{F(x - q')} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - q'}{\lambda} \right) \right].$$

Wählen wir z. B. $x - q' = a\lambda$, so wird

$$(58) \quad \varphi_P = \varphi_{q' + a\lambda} = -\frac{\pm a(q' - F)}{F a \lambda} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Nun war, in diesem Falle, nach (45a) in dem entsprechenden Punkte *vor* dem Bildpunkte (für den also $q' - x = a\lambda$ zu setzen ist)

$$(59) \quad \varphi_{q' - a\lambda} = \frac{a(q' - F)}{F a \lambda} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Hier greifen wir nun auf die in § 1 aus der Maxwell'schen Theorie abgeleiteten Resultate zurück, indem wir φ_P , die Lichterregung in P , mit dem elektrischen Vektor \mathfrak{E} , oder dem magnetischen \mathfrak{H} in diesem Punkte identifizieren. Da nun nach dem früheren das Verhalten der beiden Vektoren beim Durchgange durch den Brennpunkt zweideutig ist, so haben wir *zwei* Lösungen A und B zu betrachten.

Lösung A.

$$(60) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{q' - a\lambda} = \mathfrak{E}_{q' + a\lambda}, \\ \mathfrak{H}_{q' - a\lambda} = \mathfrak{H}_{q' + a\lambda}, \end{cases}$$

d. h. die Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} haben beim Durchgang durch den Brennpunkt ihr Zeichen *beibehalten*. In diesem Falle müssen wir in (58) als Vorzeichen von $\sqrt{a^2}$ das *negative* Zeichen wählen. Dann wird nach (58) und (59) in der Tat:

$$(61) \quad \varphi_{q' - a\lambda} = \varphi_{q' + a\lambda}$$

in Übereinstimmung mit (60). Daher müssen wir auch für den Fall, daß wir die Beugung berücksichtigen, hier $(-A)$ als Wurzel von A^2 nehmen und es folgt dann aus (56)

$$(62) \quad \varphi_P = -\frac{(-A)(q' - F)}{F(x - q')} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - q'}{\lambda} \right) + \delta \right]$$

für Punkte P jenseits des Bildpunktes. Der Verlauf von δ bestimmt sich aus den zu (49) analogen Gleichungen

$$(63) \quad \begin{cases} (-A) \cos \delta = \frac{a}{2} \left\{ 2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^3 \vartheta^3}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \cos \vartheta \right\}, \\ (-A) \sin \delta = \frac{a}{2} \left\{ \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^3 \vartheta^3}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \sin \vartheta \right\}, \end{cases}$$

wo nach (50)

$$(50) \quad \vartheta = \frac{\pi \varrho_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{q'} \right).$$

Nun ist ϑ , für $x > q'$, negativ. Daher ergibt sich aus (63), daß, unmittelbar hinter dem Bildpunkt, $\cos \delta < 0$, $\sin \delta > 0$, d. h. δ liegt im zweiten Quadranten und schließt sich den Werten von δ für $x \gg q'$ stetig an. Es gestaltet sich also der ganze Verlauf von δ im Falle der Lösung A etwa wie in Fig. 15.

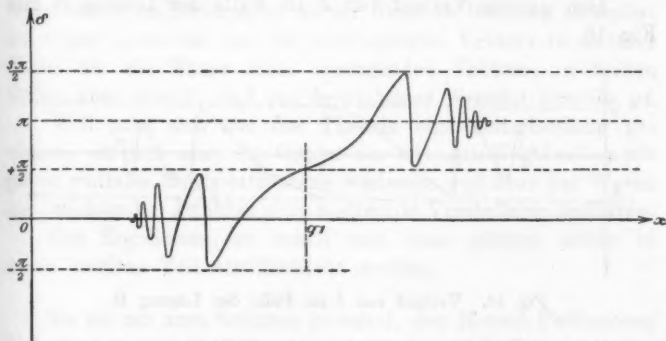


Fig. 15. Verlauf von δ im Falle der Lösung A.

Wie man sieht, geht δ stetig durch den Bildpunkt hindurch, ohne einen Sprung zu machen, und führt hinter dem Bildpunkte um π dieselben Schwankungen aus, die es vor dem Bildpunkte um Null ausführte.

Lösung B.

$$(64) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{q'-a\lambda} = -\mathfrak{E}_{q'+a\lambda}, \\ \mathfrak{H}_{q'-a\lambda} = -\mathfrak{H}_{q'+a\lambda}, \end{cases}$$

d. h. die Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} haben beim Durchgang durch den Brennpunkt ihr Vorzeichen geändert.

In diesem Falle müssen wir $(+A)$ als Wurzel von A^2 nehmen und aus (56) folgt

$$(65) \quad \varphi_F = -\frac{(+A)(q' - F)}{F(x - q')} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - q'}{\lambda} \right) + \delta \right].$$

Der Verlauf von δ hinter dem Bildpunkte bestimmt sich aus den Gleichungen:

$$(66) \quad \begin{cases} (+A) \cos \delta = \frac{a}{2} \left\{ 2 - \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \cos \vartheta \right\}, \\ (+A) \sin \delta = \frac{a}{2} \left\{ \left(2 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2 \vartheta^2}{\pi^2 \varrho_0^2} \right) \sin \vartheta \right\}, \end{cases}$$

wo ϑ durch (50) gegeben ist.

Unmittelbar hinter dem Brennpunkt ist hier $\cos \delta > 0$, $\sin \delta < 0$, d. h. δ liegt im $(-1)^{\text{ten}}$ Quadranten.

Den ganzen Verlauf von δ im Falle der Lösung B gibt Fig. 16.

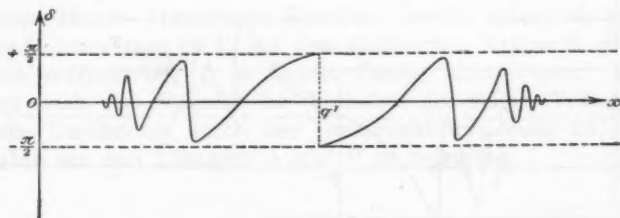


Fig. 16. Verlauf von δ im Falle der Lösung B.

Wie man sieht, macht δ an der Stelle $x = q'$ einen Sprung um π von $+\pi/2$ nach $(-\pi/2)$.

Um die Ergebnisse der Lösung A und B zusammenzufassen, können wir sagen:

Zwei Fälle sind möglich: entweder die Vektoren des elektromagnetischen Feldes ändern beim Durchgang durch den Brennpunkt ihr Zeichen *nicht*, dann verläuft δ im Brennpunkt *stetig*; oder die Vektoren des Feldes wechseln beim Durchgang durch den Brennpunkt ihr Vorzeichen, dann macht δ im Brennpunkt einen Sprung um π .

Nun ist es aber ohne weiteres klar, daß man den *Vorzeichenwechsel* der Vektoren (im zweiten Fall) dadurch darstellen kann, daß man zu der Phase der Vektoren π addiert.

Wenn man dieses π mit zum δ rechnet, so sieht man sofort, daß in der Fig. 16, die die Lösung B darstellt, der Teil der δ -Kurve, der hinter dem Bildpunkt Q' ($x = q'$) liegt, um π heraufrückt: d. h. man erhält denselben Verlauf, den δ im Falle der Lösung A (Fig. 15) hatte. Die beiden verschiedenen Lösungen A und B führen also zum selben Beobachtungsergebnis. In beiden Fällen scheinen die Vektoren im Brennpunkt stetig zu verlaufen; in beiden Fällen ist in größerer Entfernung vom Brennpunkt die Phase hinter dem Brennpunkt im Mittel um π (d. h. $\lambda/2$) gegen die Phase vor den Brennpunkt verschoben (Gouy, Zeeman, Fabry, Joubin). Es läßt sich also, solange man reine Kugelwellen mit streng radialer Energieströmung betrachtet, wie ich glaube, aus den Experimenten kein eindeutiger Schluß auf das Verhalten des Lichtvektors im Brennpunkt ziehen; denn die Beugung verändert die Phase eines an und für sich stetigen Vektors in anderer Weise als die Phase eines springenden Vektors, in beiden Fällen aber derart, daß das beobachtbare Resultat dasselbe ist.

Will man also aus der Theorie eine Entscheidung gewinnen, so muß man das Gebiet der strengen Kugelwellen mit genau radialer Energieströmung verlassen und über das Wesen des leuchtenden Punktes eine bestimmte Vorstellung einführen.

Die Ergebnisse, zu denen man dann gelangt, sollen in einem zweiten Teil veröffentlicht werden.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, den Herren Professoren O. Lummer und E. Pringsheim für das große Interesse, das sie der vorliegenden Arbeit jederzeit entgegenbrachten und für die Unterstützung bei ihrer Ausführung, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch Hrn. Dr. M. Born bin ich für einige wertvolle Anregungen zu großem Danke verpflichtet.

Breslau, Physik. Institut der Universität. Februar 1909.

(Eingegangen 8. Februar 1909.)

**6. Zur Theorie
der Dispersion und Extinktion des Lichtes
in leuchtenden Gasen und Dämpfen;
von J. Laub.**

§ 1. Seit der Entdeckung des Dopplereffektes an Kanalstrahlen durch Hrn. Stark gilt es als sehr wahrscheinlich, daß die positiven Ionen die Träger der Linienspektren bilden. In einer kürzlich erschienenen sehr interessanten Abhandlung¹⁾ schließt Stark aus seinen eigenen und aus Paschens photographischen Aufnahmen des Dopplereffektes, indem er auf die Erscheinungen die Planck-Einsteinsche Lichtquantenhypothese anwendet, daß nur die *schnell* bewegten Kanalstrahlenteilchen Licht emittieren. Erst wenn die kinetische Energie eines Teilchens den Wert $\alpha m v^2/2 = h n$ (α = eine zwischen 1 und 0 liegende Zahl, $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg sec, n = Schwingungszahl des Resonators, $m v^2/2$ = Energie des emittierenden Kanalstrahlenteilchens) erreicht hat, kann es strahlen. Die „ruhende“ Linie soll durch die sekundären Kathodenstrahlen hervorgerufen werden.

Mit der Stark'schen Hypothese scheinen die Beobachtungen von Hrn. W. Wien²⁾, welche für die Frage nach dem Sitze der Lichtemission von großer Bedeutung sind, nicht ganz in Einklang zu stehen. Zwar findet Wien, daß die magnetisch weniger ablenkbaren Strahlen die wesentlichen Träger des Lichtes sind, denn wurden die aus der durchbohrten Kathode austretenden Teilchen gleich hinter der Kathode einem Magnetfelde ausgesetzt, so wurde die Menge der aufgefangenen positiven Elektrizität beträchtlich geschwächt, die gemessene Lichtintensität blieb dagegen fast unverändert. Erst im Magnetfelde in größeren Entfernungen von der Kathode nahm die Lichtintensität proportional mit dem Strom ab. Jedoch zeigt ein in dieser Richtung ausgeführter Versuch, daß die starke

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 9. p. 707. 1908.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 27. p. 1026. 1908.

Schwächung des Lichtes in größeren Entfernungen von der Kathode nicht darauf zurückgeführt werden kann, daß dann auch die schnellen Strahlen aus dem Bündel abgelenkt werden, die nach der Starkschen Hypothese die Lichtemission verursachen. Nach den Wienschen Beobachtungen scheinen vielmehr alle im Strahlenbündel enthaltenen Teilchen am Leuchtprozeß gleichmäßig beteiligt zu sein; die Tatsache, daß die weniger magnetisch beeinflussbaren Teilchen das Licht emittieren, deutet Wien so, daß das Leuchten entweder von den nur kurze Zeit geladenen, oder vielleicht auch von den neutralen Teilchen herrührt.

Die Wienschen Versuche beziehen sich auf hohe Vakua; auch die Beobachtungen über den Dopplereffekt sind bei verhältnismäßig niedrigen Drucken gemacht.

§ 2. Im folgenden möchte ich mir gestatten einige Betrachtungen mitzuteilen, welche vielleicht für den Experimentator auf diesem Gebiete von einiger Bedeutung und zur Klärung der oben skizzierten Fragen beitragen können. Ich bin mir wohl bewußt, daß die folgenden Überlegungen nur in erster Annäherung richtig sein können, da ja die Erscheinungen, um die es sich handelt, sehr kompliziert zu sein scheinen; außerdem wird die Messung der von der Theorie geforderten Effekte mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden sein, weil die in Betracht kommenden Effekte klein sind. Berücksichtigt man aber, daß sich der Brechungsindex bis auf die 7. (oder auch 8.) Dezimalstelle bestimmen läßt, so scheint es doch, daß die Messung der Dispersion des Lichtes in der *positiven Lichtsäule* einer Geissleröhre einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis des Leuchtens liefern wird. Außerdem würde die Messung des im folgenden zu erwähnenden Effektes zweiter Ordnung für die Relativitätstheorie von Bedeutung sein.

§ 3. Aus den wertvollen Messungen der Herren Ladenburg und Loria¹⁾ über die Zerstreuung des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff einer Geissleröhre von 4 mm Quecksilberdruck kann man sehen, daß der Dispersionsvorgang im leuchtenden Gas sich anders abspielt, wie im nichtleuchtenden. Denn während bei gewöhnlichem Wasserstoff die Annahme von

1) R. Ladenburg u. St. Loria, Physik. Zeitschr. 9. p. 875. 1908.

Dispersionselektronen mit einer einzelnen Eigenschwingung im Ultraviolett zu einer Formel führt, die den Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge des erregenden Lichtes in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung führt, was darauf hinweist, daß die Zahl der Elektronengattungen von anderen Eigenschwingungen sehr klein ist, muß man bei leuchtendem Wasserstoff, infolge der ausgeprägten Anomalie in der Nähe der H_α -Linie, auch noch Dispersionselektronen einführen, deren Eigenfrequenz der der H_α -Linie entspricht. Es ist nicht schwer sich den Unterschied im Verhalten von leuchtendem und nichtleuchtendem Wasserstoff zu erklären. Beim Durchgang der Entladung durch den Wasserstoff können Elektronen von einer bestimmten Schwingung neutralisiert, und an ihre Stelle Elektronen von einer neuen Eigenschwingung erzeugt werden, deren Zahl sehr groß ist in Vergleich zu der in nichtleuchtendem Gas. Außerdem besteht noch ein anderer wesentlicher Unterschied zwischen gewöhnlichem Gas und dem in einer Geisslerröhre. In einem normalen Gase sind es die nach allen Richtungen mit allen möglichen Geschwindigkeiten bewegten Moleküle¹⁾, an denen die Dispersionselektronen haften, während in einer Geisslerröhre eine sehr große Zahl von nur in *einer* Richtung bewegten Teilchen (Ionen) vorhanden ist, an denen sicherlich schwingungsfähige Gebilde haften.

§ 4. Betrachten wir nun die Fortpflanzung des Lichtes in der positiven Lichtsäule und zwar zunächst in der *ungeschichteten*. In Anschluß an die Arbeiten der Herren Stark und Wien nehmen wir an, daß in der positiven Lichtsäule die in der Richtung von der Anode zur Kathode bewegten positiven Ionen (es können auch neutrale Teilchen darunter sein) die wesentlichen Träger des Lichtes sind. Von dem Dispersionsverlauf in der positiven Säule machen wir uns folgendes Bild: An den in der Richtung von der Anode zur Kathode bewegten positiven Ionen haften resonanzfähige Dipole, und zwar wird wohl bei vielen Gasen an jedem Ion ein Dipol haften. Wird die positive Säule von einer Lichtwelle durchzogen, so sollen die an den bewegten Teilchen haftenden Dipole zum Mitschwingen angeregt werden, das ganze Ion soll aber elektrisch

1) Vgl. J. Laub, Ann. d. Phys. 28. p. 131. 1909.

ungeändert bleiben, so, daß weder die Richtung noch der Betrag der Geschwindigkeit der Ionen durch das einfallende Licht geändert wird. Wir fragen nun nach dem Vorgang der Dispersion in der positiven Lichtsäule, wie er sich einem ruhenden Beobachter darstellt.

Aus den Messungen von H. A. Wilson¹⁾ über die Verteilung der elektrischen Kraft an verschiedenen Stellen der Geissleröhre folgt, daß der Potentialgradient in der ungeschichteten positiven Lichtsäule als ziemlich konstant anzusehen ist. Ferner hat auch Wilson die Verteilung der Geschwindigkeit der Ionen an den verschiedenen Stellen der Entladungsröhre durch Messung des Halleffektes untersucht. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß die Geschwindigkeit der Ionen in der positiven Lichtsäule, mit Ausnahme in der unmittelbarsten Nähe der Anode, als ziemlich konstant anzusehen ist. Wir dürfen daher in erster Annäherung annehmen, daß man in der positiven Säule einen stationären Strom von positiven Ionen hat, der sich in der Richtung der X-Achse mit einer mittleren Geschwindigkeit v bewegt.

Wir können nun das Problem auf folgende Weise formulieren: Es sollen sich Lichtwellen in der positiven Lichtsäule einer Geissleröhre fortpflanzen; wir fragen, wie groß ist der Brechungsindex des Lichtes, den der ruhende Beobachter mißt.

§ 4. Zu dem Zwecke führen wir zwei Koordinatensysteme $K(X, Y, Z)$ und $K'(X', Y', Z')$ ein, welche beide beschleunigungsfrei, jedoch relativ zueinander bewegt sein sollen. Ist im Raume Materie vorhanden, welche relativ zu K' ruht, so mögen für das Bezugssystem K' die Gleichungen gelten:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \mathfrak{P}_x'}{dt'^2} = -n_0^2 \mathfrak{P}_x' - 2k \frac{d \mathfrak{P}_x'}{dt'} + \sum \frac{e N'}{\mu} (\mathfrak{E}_x' + \omega \mathfrak{P}_x'), \\ \frac{d^2 \mathfrak{P}_y'}{dt'^2} = -n_0^2 \mathfrak{P}_y' - 2k \frac{d \mathfrak{P}_y'}{dt'} + \sum \frac{e^2 N'}{\mu} (\mathfrak{E}_y' + \omega \mathfrak{P}_y'), \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

wobei \mathfrak{P} den Vektor der elektrischen Polarisation bedeutet, \mathfrak{E} ist der Vektor der elektrischen Kraft in der erregenden Welle, μ die Masse des Elektrons, e die elektrische Ladung, n_0 die

1) H. A. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. p. 250. 1902.

Frequenz der freien Schwingung, k ein konstanter Koeffizient (Reibungskoeffizient) des Mediums, ω ein numerischer Faktor. Die Summierung bezieht sich auf die Volumeinheit und ist über alle vorhandenen Elektronengattungen (Eigenschwingung) zu erstrecken. Für ω ist nach H. A. Lorentz¹⁾ zu setzen:

$$(2) \quad \omega = \frac{4}{3} \pi (1 + \sigma),$$

wobei σ eine Konstante bedeutet, die klein ist im Vergleich zur Einheit. Sehr oft ist es gestattet $\sigma = 0$ zu setzen; wir wollen jedoch die Konstante σ beibehalten und zum Schlusse verschiedene Fälle diskutieren.

§ 5. Wir betrachten nun ein zweites, rechtwinkliges Koordinatensystem K' . Der Anfangspunkt von K' soll sich mit der konstanten Geschwindigkeit v in der Richtung der positiven X -Achse von K bewegen. Dann gelten bekanntlich nach der Relativitätstheorie für jedes Punktereignis folgende Transformationsgleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} x' = \beta (x - v t), \\ y' = y, \\ z' = z; \end{cases}$$

$$(4) \quad t' = \beta \left(t - \frac{v}{c^2} x \right), \quad \left(\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right),$$

wobei sich x, y, z (Koordinaten) und t (Zeit) sich auf das System K beziehen. Ferner gelten für die magnetischen und elektrischen Vektoren: $\mathcal{E}, \mathcal{D}, \mathcal{H}, \mathcal{B}$, des Systems K' die Beziehungen²⁾:

$$(5) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_x' = \mathcal{E}_x, \\ \mathcal{E}_y' = \beta \left(\mathcal{E}_y - \frac{v}{c} \mathcal{H}_z \right), \\ \mathcal{E}_z' = \beta \left(\mathcal{E}_z + \frac{v}{c} \mathcal{H}_y \right); \\ \mathcal{D}_x' = \mathcal{D}_x, \\ \mathcal{D}_y' = \beta \left(\mathcal{D}_y - \frac{v}{c} \mathcal{H}_z \right), \\ \mathcal{D}_z' = \beta \left(\mathcal{D}_z + \frac{v}{c} \mathcal{H}_y \right); \end{cases}$$

1) H. A. Lorentz, La theorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants, Leiden 1892, §§ 100 und 106.

2) A. Einstein u. J. Laub, Ann. d. Phys. 26. p. 534. 1908.

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{H}_x' = \mathfrak{H}_x, \\ \mathfrak{H}_y' = \beta \left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right); \\ \mathfrak{H}_z' = \beta \left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c} \mathfrak{D}_y \right); \\ \mathfrak{B}_x' = \mathfrak{B}_x, \\ \mathfrak{B}_y' = \beta \left(\mathfrak{B}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{E}_z \right), \\ \mathfrak{B}_z' = \beta \left(\mathfrak{B}_z - \frac{v}{c} \mathfrak{E}_y \right). \end{array} \right.$$

Aus den Beziehungen (5) und (6) leitet man leicht die Transformationsgleichungen für die elektrische Polarisation \mathfrak{P} ab, und zwar ist:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{P}_x' = \mathfrak{P}_x, \\ \mathfrak{P}_y' = \beta \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right), \\ \mathfrak{P}_z' = \beta \left(\mathfrak{P}_z - \frac{v}{c} \mathfrak{D}_y \right), \end{array} \right.$$

wobei

$$\begin{aligned} \mathfrak{P} &= \mathfrak{D} - \mathfrak{E}, \\ \mathfrak{D} &= \mathfrak{B} - \mathfrak{H} \end{aligned}$$

die Vektoren der elektrischen bzw. der magnetischen Polarisation im System K bedeuten sollen.

Führt man die an den Gleichungen (3) bis (7) angegebenen Transformationen an der Gleichung (1) aus, so erhält man

$$\begin{aligned} \beta^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial t^2} + \beta^2 v^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial x^2} + 2 \beta^2 v \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial x \partial t} &= -n_0^2 \mathfrak{P}_x - 2 \beta k \frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial t} \\ &\quad - 2 \beta k v \frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial x} + \sum \beta \frac{e^2 N}{\mu} (\mathfrak{E}_x + \omega \mathfrak{P}_x), \\ \beta^2 \frac{\partial^2 \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right)}{\partial t^2} + \beta^2 v^2 \frac{\partial^2 \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right)}{\partial x^2} &+ 2 \beta^2 v \frac{\partial^2 \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right)}{\partial x \partial t} \\ &= -n_0^2 \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right) - 2 \beta k \frac{\partial \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right)}{\partial t} \\ &\quad + 2 \beta k v \frac{\partial \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right)}{\partial x} \\ &\quad + \sum \beta \frac{e^2 N}{\mu} \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{B}_z + \omega \left(\mathfrak{P}_y + \frac{v}{c} \mathfrak{D}_z \right) \right\}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Die magnetische Polarisation \mathfrak{D} kann man aus den letzten Gleichungen in einfacher Weise eliminieren. Berücksichtigen wir, daß für das mitbewegte System die magnetische Polarisation gleich Null ist, d. h.

$$\mathfrak{D}' = \mathfrak{B}' - \mathfrak{S}' = 0$$

und transformieren wir diese Beziehung auf das System K , so erhalten wir:

$$(8) \quad \begin{cases} \mathfrak{D}_y = + \frac{v}{c} \mathfrak{P}_x, \\ \mathfrak{D}_x = - \frac{v}{c} \mathfrak{P}_y. \end{cases}$$

Setzt man (8) in die letzte Differentialgleichung ein und berücksichtigt, daß

$$\beta^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = 1$$

ist, so folgt, wenn noch zur Abkürzung:

$$\sum \beta \frac{e^2 N}{\mu} = \varrho$$

gesetzt wird:

$$(1a) \quad \begin{cases} \beta^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial t^2} + \beta^2 v^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial x^2} + 2\beta^2 v \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_x}{\partial x \partial t} = -n_0^2 \mathfrak{P}_x - 2\beta k \frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial t} \\ \quad - 2\beta k v \frac{\partial \mathfrak{P}_x}{\partial x} + \varrho (\mathfrak{E}_x + \omega \mathfrak{P}_x), \\ \beta^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_y}{\partial t^2} + \beta^2 v^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_y}{\partial x^2} + 2\beta^2 v \frac{\partial^2 \mathfrak{P}_y}{\partial x \partial t} = -n_0^2 \mathfrak{P}_y - 2\beta k \frac{\partial \mathfrak{P}_y}{\partial t} \\ \quad - 2\beta k v \frac{\partial \mathfrak{P}_y}{\partial x} + \omega \varrho \mathfrak{P}_y + \beta^2 \varrho \left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{B}_x \right), \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

§ 5. Es möge die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes mit der X -Achse, d. h. mit der Bewegungsrichtung der Materie zusammenfallen. Wir wollen im folgenden annehmen, daß die Vektoren \mathfrak{E} , \mathfrak{P} , \mathfrak{S} , \mathfrak{B} sämtlich den Faktor enthalten:

$$(9) \quad e^{in(t - \gamma x)},$$

wobei γ eine komplexe Konstante ist und n die Schwingungsfrequenz des einfallenden Lichtes bedeutet. Wenn wir (9) als den veränderlichen Teil der Ausdrücke für \mathfrak{P} , \mathfrak{E} und \mathfrak{B} auf-

fassen und aus (1a) etwa die zweite Gleichung herausgreifen, so erhalten wir die Beziehung:

$$(10) \left\{ \begin{aligned} & \mathfrak{P}_y \{ n_0^2 - \beta^2 n^2 - \beta^2 v^2 \gamma^2 n^2 + 2 \beta^2 v \gamma n^2 \\ & \quad + 2 \beta k i n - 2 \beta v k \gamma i n - \omega \varrho \} \\ & = \beta^2 \varrho \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{B}_z \right\}. \end{aligned} \right.$$

§ 6. Betrachten wir eine Lichtwelle, deren Fortpflanzungsrichtung in die X-Achse fällt, so liefern uns andererseits die Grundgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper¹⁾:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}_z}{\partial t}, \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} &= -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_y}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} \right). \end{aligned} \right.$$

Nimmt man wieder an, daß die elektrischen und magnetischen Vektoren den Faktor

$$e^{i n (t - \gamma x)}$$

enthalten, so geben die Gleichungen (11) die Beziehungen:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} c \gamma \mathfrak{E}_y &= \mathfrak{B}_z, \\ c \gamma \mathfrak{H}_z &= \mathfrak{E}_y + \mathfrak{P}_y. \end{aligned} \right.$$

Kehren wir zu der Bedingungs Gleichung (8) zurück, so hat man noch eine Beziehung für \mathfrak{B}_z und zwar:

$$(13) \quad \mathfrak{B}_z = \frac{v}{c} (\mathfrak{E}_y - \mathfrak{D}_y) + \mathfrak{H}_z.$$

Aus (12) und (13) folgt die wichtige Gleichung:

$$(14) \quad \frac{\mathfrak{P}_y}{\mathfrak{E}_y} = \frac{c^2 \gamma^2 - 1}{1 - v \gamma}.$$

Aus der Gleichung (10) können wir mit Hilfe von (12) die Kraft \mathfrak{B}_z eliminieren, so daß wir schreiben können:

$$(10a) \quad \left\{ \begin{aligned} & \mathfrak{P}_y \{ n_0^2 - \beta^2 n^2 - \beta^2 v^2 \gamma^2 n^2 + 2 \beta^2 v \gamma n^2 + 2 \beta k i n \\ & \quad - 2 \beta k v \gamma i n - \omega \varrho \} = \beta^2 \varrho (1 - v \gamma) \mathfrak{E}_y. \end{aligned} \right.$$

Nach der Zusammenfassung von (10a) und (14) hat man:

$$(15) \quad \frac{c^2 \gamma^2 - 1}{1 - v \gamma} = \frac{\beta^2 \varrho (1 - v \gamma)}{n_0^2 - \beta^2 n^2 - \beta^2 v^2 \gamma^2 n^2 + 2 \beta^2 v \gamma n^2 + 2 \beta k i n - 2 \beta k v \gamma i n - \omega \varrho}.$$

1) A. Einstein u. J. Laub, l. c.

§ 7. Wir wollen im folgenden zur Abkürzung setzen:

$$\eta = \frac{q}{n_0^2 - \beta^2 n^2 + 2\beta k i n},$$

$$p = \frac{2\beta(\beta n^2 - k i n)}{n_0^2 - \beta^2 n^2 + 2\beta k i n},$$

$$r = \frac{\beta^2 n^2}{n_0^2 - \beta^2 n^2 + 2\beta k i n}.$$

Entwickelt man (15) in eine Potenzreihe nach v und beschränkt sich auf quadratische Glieder in v , so führt die Rechnung auf den Ausdruck:

$$(16) \quad c^2 \gamma^2 \left(1 - \varphi \left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right) + c \gamma \psi \left(\frac{v}{c}\right) = 1 + \frac{\beta^2 \eta}{1 - \omega \eta},$$

wobei die Funktionen φ und ψ den Wert haben:

$$\varphi \left(\frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{v^2}{c^2} \frac{\beta^2 \eta}{1 - \omega \eta} \left\{1 + p^2 \left(1 - \frac{\omega \eta}{1 - \omega \eta}\right)^2 + 2p \left(1 - \frac{\omega \eta}{1 - \omega \eta}\right) + r \left(1 - \frac{\omega \eta}{1 - \omega \eta}\right)\right\},$$

$$\psi \left(\frac{v}{c}\right) = \frac{v}{c} \frac{\beta^2 \eta}{1 - \omega \eta} \left\{2 + p \left(1 - \frac{\omega \eta}{1 - \omega \eta}\right)\right\}.$$

Setzen wir

$$c \gamma = v - i \kappa,$$

so ist bekanntlich v als der Brechungsindex und κ als Extinktionskoeffizient des Gases anzusprechen. Die Gleichung (16) nimmt die Form an:

$$(16a) \quad (v - i \kappa)^2 \left\{1 - \varphi \left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right\} + (v - i \kappa) \psi \left(\frac{v}{c}\right) = 1 + \frac{\beta^2 \eta}{1 - \omega \eta}.$$

Zwecks weiterer Behandlung der Gleichung (16a) wollen wir folgende Bemerkung machen: In vielen Theorien (Drude, Voigt) ist implizite die Annahme enthalten, daß $\omega = 0$ ist, was ja sehr oft auch zutrifft. Die Berücksichtigung der mit ω multiplizierten Glieder liefert für den Brechungsindex ruhender Körper eine kleine Korrektur; wir werden daher in erster Annäherung in den mit v/c und v^2/c^2 multiplizierten Gliedern $\omega = 0$ setzen dürfen¹⁾, so daß:

1) Anmerkung: Es ist nicht schwer, auch den allgemeinsten Fall zu behandeln; die Formeln werden nur dann komplizierter.

$$\varphi\left(\frac{v}{c}\right) = \frac{v^3}{c^3} \beta^2 \eta (1 + p^2 + 2p + r),$$

$$\psi\left(\frac{v}{c}\right) = \frac{v}{c} \beta^2 \eta (2 + p)$$

werden.

§ 8. Schreibt man:

$$(17) \left\{ \begin{aligned} a_1 &= \rho \frac{n_0^3 - \beta^2 n^3}{(n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3}, \\ a_2 &= \rho \frac{2 \beta^2 n^3 \{ (n_0^3 - \beta^2 n^3)^2 - 4 k^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3) - 4 \beta^2 k^2 n^3 \}}{((n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3)^2}, \\ a_2^* &= \rho \frac{5 \beta^2 n^3 \{ (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 - 4 \beta^2 k^2 n^3 \} - 16 \beta^2 k^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3)}{((n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3)^2}, \\ a_3 &= \rho \frac{4 \beta^4 n^4 (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^3 n^2 \{ - (n_0^3 - \beta^2 n^3)^2 \\ &\quad - 12 \beta^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 - 12 \beta^4 n^4 (n_0^3 - \beta^2 n^3) \\ &\quad + 12 \beta^2 k^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3) + 16 \beta^4 k^2 n^4 \}}{\{ (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3 \}^3}, \\ b_1 &= \rho \frac{2 \beta k n}{(n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3}, \\ b_2 &= \rho \frac{2 \beta k n \{ - (n_0^3 - \beta^2 n^3)^2 - 4 \beta^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3) + 4 \beta^2 k^2 n^3 \}}{((n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3)^2}, \\ b_2^* &= \rho \frac{4 \beta k n \{ - (n_0^3 - \beta^2 n^3)^2 - 8 \beta^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3) + 4 \beta^2 k^2 n^3 \}}{((n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3)^2}, \\ b_3 &= \rho \frac{4 \beta^2 k n^3 \{ - 2 (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 - 6 \beta^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3)^2 \\ &\quad + 6 k^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 24 \beta^2 k^2 n^2 (n_0^3 - \beta^2 n^3) \\ &\quad + 8 \beta^4 k^2 n^4 - 8 \beta^2 k^4 n^2 \}}{((n_0^3 - \beta^2 n^3)^3 + 4 \beta^2 k^2 n^3)^3}, \\ \alpha &= 1 - 2 \omega a_1 + \omega^2 (a_1^3 + b_1^2), \end{aligned} \right.$$

so wird:

$$\varphi\left(\frac{v}{c}\right) = \beta^2 \frac{v^3}{c^3} \{ 1 + a_2^* + a_3 + i(b_2^* + b_3) \},$$

$$\psi\left(\frac{v}{c}\right) = \beta^2 \frac{v}{c} (2 a_1 + a_2 + i(b_2 - b_1)),$$

$$\frac{\beta^2 \eta}{1 - \omega \eta} = \beta^2 \frac{1}{\alpha} \{ a_1 - \omega (a_1^3 + b_1^2) - i b_1 \}.$$

Nach der Trennung der reellen und imaginären Größen erhält man aus (16a):

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} &v^3 - x^3 \left\{ 1 - \beta^2 \frac{v^2}{c^2} (1 + a_2^x + a_3) \right\} + v \beta^2 \frac{v}{c} (2 a_1 + a_2) \\ &\quad + 2 v x \beta^2 \frac{v^2}{c^2} (b_2^x + b_3) + x \beta^2 \frac{v}{c} (b_2 - b_1) \\ &= 1 + \frac{\beta^2}{\alpha} \{ a_1 - \omega (a_1^2 + b_1^2) \} \\ &v^2 - x^2 \left\{ \beta^2 \frac{v^2}{c^2} (b_2^x + b_3) \right\} + 2 v x \left\{ 1 - \beta^2 \frac{v^2}{c^2} (1 + a_2^x + a_3) \right\} \\ &\quad - v \beta^2 \frac{v}{c} (b_2 - b_1) + x \beta^2 \frac{v}{c} (2 a_1 + a_2) = \frac{\beta^2}{\alpha} b_1. \end{aligned} \right. \quad (20)$$

Für $v=0$ gehen die Gleichungen (18) über in die Formeln:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} &v^2 - x^2 = 1 + \frac{1}{\alpha} \{ a_1 - \omega (a_1^2 + b_1^2) \}, \\ &2 v x = \frac{1}{\alpha} b_1. \end{aligned} \right.$$

Die Gleichungen (18) sind von der Form:

$$\begin{aligned} v^2 - x^2(1 - A) + 2 v x B + v C + x D &= 1 + E, \\ (v^2 - x^2) B + 2 v x(1 - A) - v D + x C &= F. \end{aligned}$$

Die Formeln (18) erscheinen zunächst etwas kompliziert, was ja in der Natur des Problems liegt, sie lassen sich aber leicht behandeln, wie man aus den letzten zwei Gleichungen sieht. In den meisten der Beobachtung zugänglichen Fällen wird, wie wir gleich sehen werden, der Ausdruck für den Brechungsindex sehr einfach sein.

§ 9. Wir wollen in der Abhandlung die Probleme behandeln, bei welchen k (Reibungskoeffizient) gleich Null gesetzt werden darf. Ich glaube, daß bei der Dispersion des Lichtes in Gasen und Dämpfen bei niedrigem Druck das „Reibungsglied“ bis in die unmittelbare Nähe der Eigenschwingung nicht in Betracht kommt, worauf die fundamentalen Beobachtungen von Wood¹⁾ an Natriumdämpfen hinweisen.

1) Vgl. z. B. Phil. Mag. (6) 3. p. 128—144; H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 4. p. 563.

Wird $k = 0$ gesetzt, so resultiert aus (17):

$$(20) \quad \begin{cases} a_1 = \varrho \frac{n_0^2 - \beta^2 n^2}{(n_0^2 - \beta^2 n^2)^2}, \\ a_2 = \varrho \frac{2 \beta^2 n^2 (n_0^2 - \beta^2 n^2)^2}{(n_0^2 - \beta^2 n^2)^4}, \\ a_2^* = \varrho \frac{5 \beta^2 n^2 (n_0^2 - \beta^2 n^2)^3}{(n_0^2 - \beta^2 n^2)^4}, \\ a_3 = \varrho \frac{4 \beta^4 n^4 (n_0^2 - \beta^2 n^2)^3}{(n_0^2 - \beta^2 n^2)^4}, \\ a = (1 - \omega a_1)^2. \end{cases}$$

Auch in den Fällen, in welchen k nicht vernachlässigt werden darf, lassen sich die Formeln (17) sehr vereinfachen; jedoch scheint es nicht zweckmäßig zu sein, eine Diskussion zu geben, solange man keine genauere Kenntnis über den Wert von k hat.

Wir betrachten einige Spezialfälle, die für die meisten Beobachtungen wohl maßgebend sein werden. Setzt man in den Grundgleichungen (1a) in ω

$$\sigma = -\frac{1}{2} \text{ (Theorie von Drude, Voigt),}$$

so wird:

$$\omega = 0,$$

$$\alpha = 1,$$

und die Formeln (18), welche den Brechungsindex in Funktion der Wellenlänge des erregenden Lichtes darstellen, gehen über in:

$$(21) \quad v^2 \left\{ 1 - \beta^2 \frac{v^2}{c^2} (1 + a_2^* + a_3) \right\} + v \beta^2 \frac{v}{c} (2 a_1 + a_2) = 1 + \beta^2 a_1.$$

§ 10. Gehen wir nun zur Betrachtung des Verhaltens von Körpern über, welche nur eine Elektronenart (Eigenschwingung) enthalten. Vernachlässigen wir ferner die quadratischen Glieder in v/c , was in erster Annäherung, solange $n_0^2 - n^2$ nicht sehr klein ist, sicherlich gestattet ist. Wir haben dann:

$$(22) \quad v^2 + \frac{v}{c} v (2 a_1 + a_2) = 1 + a_1,$$

wobei:

$$a_1 = \varrho \frac{n_0^2 - n^2}{(n_0^2 - n^2)^2} = \frac{\varepsilon^2 N}{\mu (n_0^2 - n^2)},$$

$$a_2 = \varrho \frac{2 n^2 (n_0^2 - n^2)^2}{(n_0^2 - n^2)^4} = \frac{2 \varepsilon^2 N n^2}{\mu (n_0^2 - n^2)^2}.$$

Führen wir statt der Eigenschwingungen und der erzwungenen Schwingungsfrequenzen deren im leeren Raum gemessene Wellenlängen mit Hilfe der Beziehungen:

$$n_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0},$$

$$n = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

ein. Definiert man die Konstanten D und A durch:

$$D = \frac{\epsilon^2 N \lambda_0^3}{4\pi^2 \mu c^2},$$

$$A = \frac{2\nu}{c} D,$$

so hat man:

$$(22a) \quad \nu^2 + \nu \left(\frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{A \lambda_0^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \right) = 1 + \frac{D \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

woraus man ν bestimmen kann.

§ 11. Sehr oft ist $\nu - 1$ sehr klein, so, daß (22a) angenähert:

$$(23) \quad 2(\nu - 1) + \nu \left(\frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{A \lambda_0^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \right) = \frac{D \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

wird.

Wie man aus der letzten Formel sieht, ist der Einfluß der Geschwindigkeit desto merklicher, je näher die *erregende Wellenlänge der Eigenwellenlänge der Dispersionselektronen* liegt.

Von *größtem* Interesse ist der Fall, wo sich die Wellenlängen des erregenden Lichtes auf einen Bereich erstrecken, der klein ist in Vergleich zu der Gesamtwellenlänge λ und in der Nähe der Eigenwellenlänge λ_0 liegt. *Es ist dann Aussicht vorhanden, falls $\lambda - \lambda_0 \leq 10$ Ångström ist, das die Geschwindigkeit in der Dispersionsformel enthaltende Glied, zu bestimmen.* Wir können setzen:

$$\lambda = \lambda_0 + d,$$

wo d klein ist gegen λ_0 . Dann wird (23):

$$(24) \quad 2(\nu - 1) + \nu \left(\frac{A \lambda}{2d} + \frac{A \lambda^2}{4d^2} \right) = \frac{D \lambda}{2d}.$$

In Bereichen, wo d kleiner als etwa 5 Ångström ist, wird

man $\Delta\lambda/2d$ gegenüber $\Delta\lambda^2/4d^2$ vernachlässigen können. Man hat dann:

$$\nu \left(1 + \frac{\Delta\lambda^2}{8d^2} \right) = 1 + \frac{D\lambda}{4d}$$

oder

$$(25) \quad \nu = \frac{8d^2 + 2D\lambda d}{8d^2 + \Delta\lambda^2}.$$

Um nun den prozentuellen Einfluß der Geschwindigkeit auf den Brechungsindex zu schätzen, brauchen wir nur das Verhältnis $\Delta\lambda^2$ zu $2D\lambda d$ zu bilden. Aus den Messungen von Langevin über die Ionengeschwindigkeit kann man schließen, indem man berücksichtigt, daß die Geschwindigkeit der Ionen umgekehrt proportional dem Drucke ist, daß bei einem Drucke von 1 mm Quecksilber und einem Potentialgradienten etwa von 70 Volt/cm bei Wasserstoff die Ionengeschwindigkeit mindestens von der Ordnung $5 \cdot 10^5$ cm/sec ist. Sicherlich wird aber die Geschwindigkeit noch größer sein. Ist λ etwa gleich 6000 Ångström, so wird das Verhältnis $\Delta\lambda^2/8d^2$ zu $D\lambda/4d$ von der Ordnung 10^{-1} sein, was den Dispersionsbeobachtungen zugänglich sein dürfte.

Die Bestimmung der Konstanten D und Δ aus den Dispersionsmessungen bei leuchtenden Gasen und Dämpfen wäre sehr wichtig, denn man könnte daraus die Geschwindigkeit der Teilchen berechnen, an denen die Dispersionselektronen haften.

Ferner müßte man auch durch Messung des Stromes in der positiven Lichtsäule etwa mit Hilfe von Sonden die Anzahl der vorhandenen positiven Ionen pro Volumheit bestimmen. Ein Vergleich mit der aus den Dispersionsmessungen erhaltenen Zahl N der Dispersionselektronen pro Volumeneinheit, würde Aufklärung geben, wieviel positive Teilchen und ob nur positiv geladene Ionen oder auch neutrale Atome an der Dispersion (auch Leuchten) teilnehmen.

Die Dispersionsmessungen müßten dann natürlich auch bei verschiedenen Stromstärken der Geissleröhre ausgeführt werden.

Sehr günstig dürfte für die erwähnten Zwecke die Bestimmung der Dispersion in leuchtenden Dämpfen (Natriumdämpfe, Quecksilberdämpfe) der positiven Lichtsäule einer

Geissleröhre sein, weil dann der Brechungsindex auch bei niedrigen Drucken wesentlich verschieden von Eins ist.¹⁾

Es ist bemerkenswert, daß das die *Geschwindigkeit enthaltende Glied* (vgl. Formel (25)) *als Faktor in derselben Form auftritt, wie in der gewöhnlichen Theorie der Term, welcher den Reibungskoeffizienten enthält.*

§ 12. Betrachten wir eine Substanz, welche zwei Elektronengattungen enthält (z. B. leuchtender Wasserstoff). Es mögen λ_0 , λ_n , D_0 , D_n , A_0 , A_n ihre Eigenwellenlängen bzw. Dispersionskonstanten bezeichnen. Dann hat man:

$$\begin{aligned} \nu^2 + \nu \left(\frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{A_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2} + \frac{A_0 \lambda_0^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} + \frac{A_n \lambda_n^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_n^2)^2} \right) \\ = 1 + \frac{D_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{D_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2}. \end{aligned}$$

Sind die Wellenlängen des erregenden Lichtes auf einen Bereich beschränkt, der klein ist gegenüber λ und in der Nähe von λ_n liegt, so setzen wir:

$$\lambda_n = \lambda + d,$$

wobei d klein ist gegenüber λ_n . Ist λ_n wesentlich verschieden von λ_0 , so hat man:

$$\begin{aligned} \nu^2 + \nu \left(\frac{A_0 \lambda^2}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2} + \frac{A_n \lambda}{2d} + \frac{A_0 \lambda^4}{(\lambda_n^2 - \lambda_0^2)^2} + \frac{A_n \lambda^2}{4d^2} \right) \\ = 1 + \frac{D_0 \lambda^2}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2} + \frac{D_n \lambda}{2d}. \end{aligned}$$

Die Glieder

$$\frac{A_0 \lambda^2}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2} \quad \text{und} \quad \frac{A_0 \lambda^4}{(\lambda_n^2 - \lambda_0^2)^2},$$

die ν/c als Faktor enthalten, können, falls $\lambda_n - \lambda_0$ merklich groß ist, (λ_0 im Ultraviolett, λ_n im Rot) vernachlässigt werden; ferner können wir schreiben:

$$1 + \frac{D_0 \lambda^2}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2} = \nu_0^2;$$

ν_0 ist dann der Brechungsindex, der in dem betrachteten Bereich herrschen würde, wenn nur die Elektronenart (0) vor-

1) Vgl. z. B. die Arbeiten von Wood über die Dispersion in Natriumdämpfen.

handen wäre (nicht leuchtender Wasserstoff). Wir erhalten die wichtige Formel für die Differenz des Brechungsindex des leuchtenden und nicht leuchtenden Gases:

$$(26) \quad \nu^2 - \nu_0^2 + \nu \left(\frac{A_n \lambda}{2d} + \frac{A_n \lambda^2}{4d^2} \right) = \frac{D_n \lambda}{2d}.$$

In sehr vielen Fällen wird man schreiben können:

$$2\nu_0(\nu - \nu_0) + \nu \left(\frac{A_n \lambda}{2d} + \frac{A_n \lambda^2}{4d^2} \right) = \frac{D_n \lambda}{2d},$$

oder indem man wieder $A_n \lambda / 2d$ gegenüber $A_n \lambda^2 / 4d^2$ vernachlässigt:

$$(27) \quad \nu = \frac{8\nu_0^2 d^2 + 2D_n \lambda d}{8\nu_0 d^2 + A_n \lambda^2}.$$

§ 13. Kehren wir jetzt zur Gleichung (18) zurück. Beschränken wir uns wieder auf Fälle, bei welchen der Reibungskoeffizient k nicht in Betracht kommt, so hat man, indem man noch die quadratischen Glieder in v/c vernachlässigt:

$$(18a) \quad \nu^2 + \nu \frac{v}{c} (2a_1 + a_2) = 1 + \frac{1}{\alpha} (a_1 - \omega a_1^2).$$

Setzen wir in der Gleichung (2)

$$\sigma = 0,$$

so geht (18a) für $v = 0$ in das bekannte Lorentz-Lorenzsche Gesetz über.

Meistens ist $\nu - 1$ sehr klein, so, daß man (18a) auch schreiben kann:

$$2(\nu - 1) + \nu \frac{v}{c} (2a_1 + a_2) = \frac{1}{\alpha} (a_1 - \omega a_1^2),$$

wobei:

$$\alpha = (1 - \omega a_1)^2.$$

§ 14. Wir haben bis jetzt den Fall betrachtet, daß die Fortpflanzungsrichtung des erregenden Lichtes mit der Geschwindigkeitsrichtung der Materie zusammenfällt. Bildet das einfallende Licht einen bestimmten Winkel mit der Bewegungsrichtung der Substanz, so hat man, wie man leicht aus der Gleichung (1a) findet¹⁾:

$$\begin{aligned} & \Re_y \{ n_0^2 - \beta^2 n^2 - \beta^2 v^2 n^2 \gamma^2 \chi^2 + 2\beta^2 v n^2 \gamma \chi + 2\beta k i n \\ & - 2\beta k v \gamma i n \chi - \omega \varrho \} = \beta^2 \varrho \left\{ \mathfrak{E}_y - \frac{v}{c} \mathfrak{B}_x \right\}, \end{aligned}$$

1) Vgl. J. Laub, l. c. p. 134.

wobei χ der Richtungskosinus zwischen Wellennormale und Bewegungsrichtung ist. Fällt das Licht senkrecht zur Bewegungsrichtung (Anode-Kathode), dann ist kein Effekt erster Ordnung in v/c vorhanden; das mit der Konstante Δ in den Formeln (25) und (27) multiplizierte Glied fällt heraus. Hingegen verlangt die Relativitätstheorie einen Effekt in v^2/c^2 , auf dessen experimentelle Konstatierung nur dann Aussicht vorhanden ist, wenn die erregende Wellenlänge in unmittelbarster Nähe der Eigenwellenlänge (etwa $\lambda - \lambda_0 \leq 1/5$ Ångström) liegt.

Würzburg, den 20. Januar 1909.

(Eingegangen 1. Februar 1909.)

Anmerkung bei der Korrektur: Einer brieflichen Mitteilung des Hrn. Ladenburg entnehme ich, daß bei seinen gemeinsam mit Hrn. Loria ausgeführten Versuchen im Entladungskreise Schwingungen von ziemlich großer Frequenz waren, und infolgedessen in der Geisslerröhre keine einseitige elektrische Entladung vorhanden war. — Für die in vorliegender Arbeit erwähnten Zwecke wäre es nötig, die Dispersionsmessungen bei genau definierten elektrischen Verhältnissen auszuführen. Von großer Wichtigkeit wäre es, die Dispersion des Lichtes in einer mit *Gleichstrom* gespeisten Geisslerröhre zu messen.

7. Versuche

über die Auslösung des negativen Glimmlichtes durch sichtbare und ultraviolette Strahlen; von Wilhelm Rudolph.

Beim Experimentieren mit elektrischen Schwingungen, zu deren Beobachtung Gehrckesche¹⁾ Glimmlichtoszillographen (Glasröhren mit Stickstofffüllung von 8 mm Druck, Nickelstabelektroden von 3 mm Entfernung) verwendet wurden, zeigte sich die Tatsache, daß die Ausbildung des Glimmlichtes durch die Strahlen einer in der Nähe befindlichen Funkenstrecke stark erleichtert wurde. Es war von vornherein zu vermuten, daß es sich um das bekannte Hertz²⁾-Hallwachssche³⁾ Phänomen handelte, doch mußten hier, wegen der Schirmwirkung des Glasrohres für Ultraviolett, die sichtbaren Strahlen das wirkende Agens sein. Es ist mir nicht bekannt, daß eine Einwirkung sichtbarer Strahlen auf Nickel und Aluminium, wie sie bei den folgenden Versuchen sich zeigte, bereits beobachtet worden wäre. Deshalb glaubte ich, daß es interessant sei, den erwähnten Effekt bei den hier zur Verwendung kommenden mittleren Drucken weiter zu untersuchen, zumal die bisherigen Beobachter entweder bei Atmosphärendruck oder im äußersten Vakuum gearbeitet hatten. Bei Atmosphärendruck war aber bei diesen Metallen eine Einwirkung sichtbarer Strahlen in keinem Falle nachweisbar.

Die verwendete Anordnung zeigt Fig. 1. Um die Möglichkeit elektrischer Einflüsse, Resonanz-Influenzwirkung und dergleichen, von vornherein zu beseitigen, wurden alle Teile der Anordnung sorgfältig isoliert und die Funkenstrecke *F*

1) E. Gehrcke, Zeitschr. f. Instrumentenk. 25. p. 33 u. 278. 1905.

2) H. Hertz, Berliner Ber. 28. p. 487. 1887.

3) W. Hallwachs, Wied. Ann. 33. p. 304. 1888.

mit engmaschigem, zur Erde abgeleitetem Metalldrahtgitter umgeben; endlich wurde auf die Funkenstrecke als Lichtquelle ganz verzichtet und als solche eine Bogenlampe *B*, Handregulierlampe mit Kohleelektroden, verwendet. Auch diese

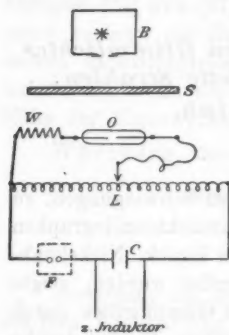


Fig. 1.

spule *L*, zu dem der Oszillograph parallel geschaltet war, verkleinerte.

Um die abschirmende Wirkung verschiedener Substanzen für die wirkende Strahlung zu ermitteln, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen zwischen Bogenlampe *B* und Rohr Schirme *S* der betreffenden Substanz gehalten wurden. Der den Oszillographen speisende Schwingungskreis und die Bogenlampe blieben dauernd in Betrieb. Die Wirkung der Strahlen auf das Ansprechen des Rohres ist ungemein deutlich zu erkennen. Folgende Tabelle gibt ein angenähertes Bild der Schirmwirkung einzelner Substanzen. Bei Zwischenschaltung der als durchlässig bezeichneten Schirme sprach der Oszillograph regelmäßig an. Bei schwach durchlässigem leuchtete er ab und zu auf, bei undurchlässigem blieb er dunkel. Zum Vergleich ist in zwei weiteren Kolumnen die Durchlässigkeit für Ultraviolett¹⁾ und für sichtbare Strahlen dazugeschrieben.

1) W. Hallwachs, l. c.

war ganz in einen Kasten aus Eisenblech eingebaut, in dem ein kleines Fenster (7×4 cm) den Austritt der Strahlen ermöglichte. Das Resultat blieb das gleiche, wie bei Bestrahlung mit der Funkenstrecke. Wichtig für die Deutlichkeit der Erscheinung ist es, daß man das Potential an den Elektroden des Rohres *O* so einstellt, daß bei völliger Verdunkelung gerade sicher keine Entladungen mehr hindurchgehen. Bei der gegebenen Anordnung geschah dies dadurch, daß man den Teil der Selbstinduktions-

Substanz	Dicke in mm	bei den Versuchen	für Ultraviolett	für sichtbare Strahlen
Fensterglas . . .	2—6	gut durchlässig	undurchlässig	gut durchlässig
Gelatine	0,1	„ „	—	„ „
Hellblaues Glas .	2	„ „	undurchlässig	—
Dunkelblaues Glas	4	„ „	„	—
Glimmer I . . .	0,05	„ „	„	gut durchlässig
Glimmer II . . .	0,2	„ „	„	„ „
Paraffin	20	schwach durchl.		schwach durchl.
Grünes Glas . . .	2	—	undurchlässig	„ „
Rotes Glas	2	undurchlässig		„ „
Woodsche Platte	5	„	durchlässig	undurchlässig
Holz	20	„	—	„
Metalle	1	„	—	„
Hartgummi . . .	1,5	„	—	„
Papier	0,1	„	—	„
Pappe	0,5	„	—	„

Der Versuch mit der Woodschen Platte, die ultraviolett in beträchtlichem Maße hindurchläßt, zeigt, daß bereits die Glaswand des Oszillographen genügte, um die Wirkungen dieser Strahlen völlig zu unterdrücken; denn wenn diese hier bei der Auslösung des Glimmlichtes beteiligt wären, könnte bei Zwischenschaltung der Platte kein völliges Versagen des Oszillographen eintreten.

Auch hat es den Anschein, wenn man aus der Wirkung der farbigen Gläser etwas schließen darf, als ob das Optimum der Wirkung nach den kürzeren Wellenlängen hin gelegen wäre. Allerdings kann diese Erscheinung, daß nämlich die Schirmwirkung von rot nach blau abnimmt, auch in dem überwiegenen Reichtum des Bogens an blauen Strahlen ihren Grund haben. (Warburg¹⁾ beobachtete die starke Schirmwirkung des roten und die schwache des Spiegelglases bei der Einwirkung von Licht auf die Funkenentladung.)

Die naheliegendste Annahme über die Wirkungsweise des Lichtes war die, daß man es mit einer Herabsetzung der bei allen Arten von Gasentladungen auftretenden Verzögerung auf

1) E. Warburg, Wied. Ann. 59. p. 12. 1896.

ein Minimum zu tun habe, eine Erscheinung, die unter anderen auch von Warburg¹⁾ und Elster und Geitel²⁾ beobachtet war. Ist nämlich das Potential an den Elektroden nur so hoch, daß eine Verzögerung von der Dauer einer halben Periode der durch den Oszillographen gehenden Schwingung auftritt, dann haben ja die Elektroden jedesmal ihre Vorzeichen gewechselt, ehe es zu einer Entladung kommen kann. Genügt die Wirkung der Bestrahlung aber, diese Verzögerung unter die halbe Periodenzeit herabzudrücken, so muß die Entladung jedesmal eintreten. Zur Entscheidung dieser Frage war es nötig, festzustellen, ob das Licht die Verzögerung der Entladung überhaupt beeinflusse, was nach den von Elster und Geitel und Warburg gemachten Erfahrungen wohl zu erwarten war.

Da es bei den raschen Schwingungen (1000—2000 m Wellenlänge) schwierig war, die Verzögerungen zu messen, wurde zur Anlegung statischer Potentiale geschritten, die eine Verzögerung von fast beliebiger Dauer herzustellen gestatten. Es wurden an einem anderen Rohre Verzögerungen bis zu 14 Min. beobachtet, nach deren Ablauf die leuchtende Ent-

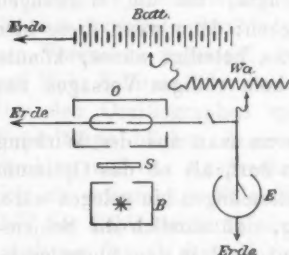


Fig. 2.

ladung völlig selbsttätig einsetzte. Die Anordnung, die zu diesen Versuchen diente, ist in Fig. 2 veranschaulicht. Es ist im Prinzip die von E. Marx³⁾ verwendete. Der negative Pol einer Hochspannungsbatterie von 500 Sammelzellen, deren positiver Pol geerdet war, lag übereinem regulierbaren Wasserwiderstand W_a an der einen Elektrode des Oszillographen O,

dessen andere ebenfalls an Erde lag. Unmittelbar vor dem Oszillographen war ein Braunsches Elektrometer E angeschlossen, dessen Meßbereich 1500 Volt umfaßte, und das eine Ablesung mit mindestens 10 Volt Genauigkeit bequem gestattete. Bogen-

1) E. Warburg, l. c.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 52. p. 452. 1894.

3) E. Marx, Ann. d. Phys. 28. p. 155. 1909.

lampe *B* und Rohr befanden sich in Metallkästen mit Fenstern, die eine Bestrahlung der Elektroden erlaubten. Die Entfernung des Rohres von der Lampe betrug bei allen Versuchen etwa 40 cm.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise vorgenommen. Durch Kurbelschaltung an der Batterie wurde ein Potential gesucht, das gerade eine gut meßbare Verzögerung ergab. Dieses Potential wurde bei verdunkelter und bestrahlter Röhre durch vorsichtiges Schließen des Schlüssels angelegt und jedesmal die eintretende Verzögerung gemessen. Die Versuche wurden an zwei Oszillographen vorgenommen, deren Elektroden abwechselnd als Kathoden dienten. Die Resultate stimmten alle dahin überein, daß auch die durch die Glaswand des Rohres filtrierte Strahlen eine bedeutende Herabsetzung der Verzögerung bewirkten. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe angegeben. M_2 ist die Verzögerung in Sekunden im Dunkeln, M_1 bei Bestrahlung; das angelegte Potential war bei I 500, bei II 600 Volt (o. E. = ohne Entladung).

I. Potential 500 Volt		II. Potential 600 Volt	
M_2 Verzögerung im Dunkeln	M_1 Verzögerung bei Belichtung	M_2 Verzögerung im Dunkeln	M_1 Verzögerung bei Belichtung
62	0	30	0
200 o. E.	19	140	0
78	8	65	0
200 o. E.	28	47	0
200 o. E.	4	30	0

Im allgemeinen zeigten die Röhren beim längeren Arbeiten mit Licht ein Nachlassen der Empfindlichkeit gegen Licht. Die Grenzen dagegen, zwischen denen sich die Verzögerungswerte bei gleichem Potential bewegten, rückten zusammen. Die Unterschiede zwischen M_2 und M_1 wurden geringer, die Werte M_2 und M_1 für die jeweils angelegten Potentiale regelmäßiger.

Ob diese Ermüdungserscheinung einer langsamen Oxydation der Elektroden zuzuschreiben ist, wurde nicht mit Sicherheit festgestellt. Sie zeigten gegen Ende der Unter-

suchung eine nach den Spitzen zunehmende Verdunkelung. Es ist wohl denkbar, daß bei der Füllung der Röhren eine kleine Menge O_2 zurückgeblieben sein kann. Nach W. Hallwachs¹⁾ können langsam verlaufende Ermüdungsprozesse auch durch Adsorption von Gasschichten an der Elektrodenoberfläche hervorgerufen werden. Jedenfalls ist es ratsam, Versuche quantitativer Natur erst mit Elektroden anzustellen, die schon eine größere Reihe von Entladungen aushalten mußten, da vorher Veränderungen in der Oberflächenbeschaffenheit das Glimmlicht viel stärker beeinflussen können als die Bestrahlung selbst. Im allgemeinen zeigten die Elektroden bei jeder einzelnen Ablesungsreihe eine starke Ermüdung, besonders wenn längere Zeit, etwa einige Minuten, ununterbrochen belichtet worden war. Blieben sie dann einige Zeit im Dunkeln stehen, so kehrte die anfängliche Empfindlichkeit wieder. Man hat es hier offenbar mit zwei verschiedenen Erscheinungen, einer langsam verlaufenden irreversiblen und einer rasch auftretenden reversiblen zu tun. Vielleicht darf man auch in der ersten die von E. Ladenburg (Diss. Leipzig 1903) konstatierte korrodierende Einwirkung des Lichtes auf die Elektroden erkennen, wogegen die zweite die bekannte Hallwachssche lichtelektrische Ermüdung ist.²⁾

Diese Versuche am Oszillographen hatten den Übelstand, daß man Kathode, Anode und Elektrodenzwischenraum nicht gesondert belichten konnte. Die Untersuchung wurde daher mit Röhren fortgesetzt, die parallele Plattenelektroden von 3—5 cm Abstand hatten. Der Druck wurde, um etwa gleiche Potentiale wie bisher zu behalten, entsprechend erniedrigt. Es zeigte sich bei allen Versuchen, daß Bestrahlung von Anode und Elektrodenzwischenraum wirkungslos blieb und ein auslösender oder das Entladungspotential erniedrigender Effekt nur bei Kathodenbestrahlung auftrat. Damit war die Erkenntnis gewonnen, daß es sich sicher um Hallwachseffekt handelte. Gleichwohl war es von Interesse, den Einfluß des sichtbaren Lichtes auf andere Metalle ebenfalls zu untersuchen. Die bis dahin angewendete Methode, die Verkürzung der Ver-

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 7. p. 766. 1906.

2) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 23. p. 515. 1907.

zögerung zu bestimmen, hatte noch recht schwankende Werte ergeben. Bessere Resultate versprachen zwei andere Wege. Einmal konnte man feststellen, bei welchen Potentialen die Verzögerung gänzlich beseitigt wurde, wenn man sofort nach Anlegen des Potentials bestrahlte, dann aber konnte man versuchen, wie weit man bei bestrahlter und verdunkelter Elektrode mit dem Potential hinaufgehen konnte, bis die Glimmentladung einsetzte. Die Anordnung Fig. 2 erfuhr zu diesen weiteren Versuchen eine Abänderung, die gestattete, das Potential absolut kontinuierlich ohne Schwankungen zu erhöhen (Fig. 3). (Über die störende Einwirkung von Potentialschwankungen vgl. Jaumann¹⁾ und E. Warburg.²⁾)

Zu diesem Zweck wurde die Batterie, deren sämtliche Zellen hintereinander geschaltet waren, mit dem einen Pol über einen großen Flüssigkeitswiderstand W_f mit dem anderen direkt an Erde gelegt. Parallel zu W_f lag ein zweiter ebensolcher W'_f . In beide tauchte ein verschiebbarer Metallkontakt K . Von dem unteren Ende von W_f führten Leitungen zum Elektrometer und über eine Wippe zu dem andererseits geerdeten Glimmlichtrohr O . Durch Verschieben des Metallkontaktes konnte kontinuierlich mehr oder weniger des längs W_f verlaufenden Spannungsfalles über W_f an Rohr und Elektrometer gelegt werden. Da hierbei gleichzeitig mehr oder weniger von W'_f vor das Rohr zu liegen kommt, kann die Stromdichte an den Elektroden nie eine bedrohliche

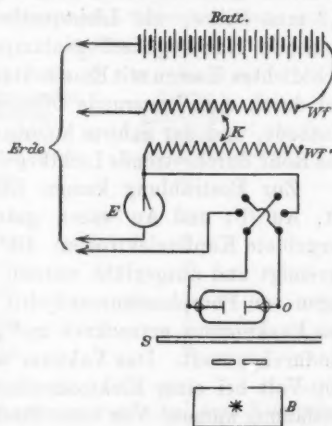


Fig. 3.

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 679. 1895.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 5. p. 818. 1901.

isoliert, durch Schrauben mit beliebiger Langsamkeit verschoben werden konnte. Als Widerstände wurden Flüssigkeitswiderstände in zwei langen schmalen Glaswannen verwendet.

Das Glimmlichtrohr erhielt nach einigen Vorversuchen die definitive Einrichtung von Fig. 4. In einem 7 cm weiten und 5 cm langen Glasrohr diente eine Aluminiumelektrode dauernd als Anode (Kreisplatte, Durchmesser 2,5 cm). Als Kathoden konnten gleich große Platten aus verschiedenen

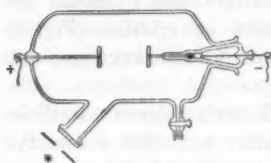


Fig. 4.

Metallen in einen das Rohr oben abschließenden Schliff eingesetzt werden. Durch ein mit Marineleim aufgekittetes Quarzfenster erfolgte die Kathodenbestrahlung. Ein Hahn schloß die Zuführung zur Luftpumpe ab. Zum Ausschalten des ultra-

violetten Lichtes diente auch hier ein Glimmerschirm von 0,2 mm Dicke, als Lichtquelle eine in 40 cm Entfernung stehende Handregulierbogenlampe. Das Rohr war in einem lichtdichten Kasten mit Einstrahlungsfenster eingebaut; das Licht fiel durch eine kreisrunde Öffnung in einem Holzschirm auf die Kathode, und der Schirm konnte so eingestellt werden, daß der das Rohr durchsetzende Lichtkegel die Kathode gerade bedeckte.

Zur Bestrahlung kamen Elektroden aus Al, Ni, Cu, Zn, Pt, Au (Pt und Au waren galvanisch stark plattinierte und vergoldete Kupferelektroden), die vor dem Einsetzen sorgfältig gereinigt und ausgeglüht wurden. Das Rohr wurde durch Vorlagen von Phosphorsäureanhydrit und durch Erhitzen während des Evakuierens getrocknet und gleichzeitig ein starker Strom hindurchgesandt. Das Vakuum war in der Regel so, daß etwa 500 Volt bei einer Elektrodendistanz von 5 cm selbsttätig zur Entladung kamen. Von einer Stickstofffüllung wurde abgesehen. Die Versuche selbst gestalteten sich in der bereits angedeuteten Weise: Entweder wurde das Potential bei dauernd bestrahlter oder verdunkelter Elektrode kontinuierlich erhöht, bis von selbst Entladung eintrat, oder es wurden im Dunkeln durch vorsichtiges Schließen der Wippe verschiedene Potentiale angelegt, durch Fortziehen des Holzschirmes versucht, ob die Belichtung eine sofortige Entladung herbeiführte, das Potential

dann, wenn nötig, langsam im Dunkeln nacherhöht und die Bestrahlung wiederholt.

Bevor jedoch auf die weiteren lichtelektrischen Versuche eingegangen wird, soll nur eine Tatsache erwähnt werden, die ich ihrer Auffälligkeit wegen hier anführen muß, obwohl sie mit dem Gegenstande der vorliegenden Arbeit nicht in engem Zusammenhang steht.

Bei dem zweiten Verfahren kam es vor, daß eine Entladung auch im Dunkeln erfolgte, bevor das dazu nötige Potential noch erreicht war, besonders wenn vorher ein Stromdurchgang in derselben Richtung längere Zeit nicht stattgefunden hatte. War aber kurz vorher eine Entladung erfolgt, so konnte man unbedenklich das gleiche oder ein etwas höheres Potential in derselben Richtung anlegen, ohne ein augenblickliches Auftreten des Glimmlichtes befürchten zu müssen.

Potential in Volt	Verzögerung im Dunkeln, bedingt durch vorhergehenden Stromdurchgang in Sek.	
	sofort nach hindurchgegangener Entladung im Dunkeln	5 Min. nach erfolgter Entladung im Dunkeln
480	84	0
500	49	0
	42	0
	40	8
	60	2
520	28	0
	14	0

Vorstehende Tabelle, die aufgenommen wurde bei dem Versuch, den Einfluß eben erfolgter Entladungen festzustellen, möge als Beispiel dienen. Sie enthält Verzögerungswerte, die bei verschiedenen Potentialen erzielt wurden, je nachdem die Wippe sofort nach erfolgter Entladung oder 5 Minuten später geschlossen wurde.

Ein sofort angelegtes gleich hohes Potential in umgekehrter Richtung wurde stets sofort entladen.

Diese Tatsache findet hier Erwähnung erstens, weil sie bei Versuchen mit höheren Potentialen, die an sich nur kurze Verzögerungen ergeben hätten, ausgenutzt wurde, dann aber auch, weil man geneigt ist anzunehmen, daß eine hindurchgegangene Entladung einer zweiten den Weg eher erleichtern müßte. Die Annahme, daß im Gase einige Sekunden nach Stromdurchgang die Volumenionisation gleichmäßig verteilt ist, und daß deshalb die Ausbildung der Polarisationsgebiete der Glimmentladung erschwert wird¹⁾, reicht zur Erklärung der hier beobachteten Erscheinung nicht aus; denn eine gleichmäßige Leitfähigkeit im Elektrodenzwischenraum würde eine Herabsetzung des Kathodenfalles an *beiden* Elektroden bedingen, den Stromdurchgang in umgekehrter Richtung also ebenfalls erschweren. Man muß notwendig einen polaren Zustand im Gase annehmen, etwa die Existenz freier negativer Elektrizität in der Nähe der Kathode. (Freie Ladungen an den Glaswänden kommen wegen der großen Entfernung der Elektroden von den Wänden kaum in Betracht.) Diese Polarisations-schichten müßten eben so angeordnet sein, daß sie die Ausbildung des Kathodenfalles an der bisherigen Kathode erschweren, an der anderen Elektrode aber erleichtern. Eine völlige Aufklärung der obigen Erscheinung muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Der von Hrn. Marx beobachtete Fall der *Entladungserschwerung* bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, d. h. Einsetzen der Entladung bei Abschirmung der Strahlen, läßt sich hier beim photoelektrischen Effekt nicht realisieren. Offenbar deshalb nicht, weil die ionisierende Wirkung der Strahlen weder eine annähernde gleichmäßige Volumleitung im Gase herzustellen imstande ist, noch an der Anode Elektronen freimachen kann, die eine negative Volumladung erzeugen. Dieser Erschwerungseffekt, den Hr. Marx in dem Falle erhielt, daß zunächst die positive, und darauf die negative Elektrode von den Strahlen getroffen wurde, ist eben an die Existenz so schneller Elektronen gebunden, wie sie durch Röntgenstrahlen frei werden; in dem hier untersuchten Falle aber nicht ausgelöst werden.

1) E. Marx, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 60. p. 248; Ann. d. Phys. 28. p. 155. 1909.

Die Versuche mit Kathoden aus verschiedenen Metallen erwiesen, daß bei allen verwendeten Metallen ultraviolettes Licht die Ausbildung der Glimmentladung stark erleichtert. Es ergab sich, daß bei der geschilderten Anordnung oberhalb eines Minimumpotentials, bei dem überhaupt kein Stromdurchgang mehr erzielt wird, eine Zone liegt, in der zunächst enorme, nach den höheren Potentialen zu abnehmende Verzögerungen auftreten, bis schließlich ein Grenzpotential erreicht wird, bei dem unter allen Umständen Glimmentladung stets sofort erfolgt. Diese Zone betrug bei allen Versuchen mindestens 10 Proz. des Minimumpotentials. In ihr liegt das Wirkungsfeld der Bestrahlung. *Durch sichtbare Strahlen allein konnte bei diesen Versuchen mit statischem Potential bei keinem der untersuchten Metalle die Verzögerung völlig beseitigt werden, mit Ausnahme des Aluminiums.* Das ist ohne weiteres erklärlich, wenn man annimmt, daß bei den anderen Metallen die Zahl der ausgelösten Elektronen sehr gering ist gegen die bei Aluminium. Sie genügt dann eben nur, um Verzögerungen von wesentlich geringerem Betrage verschwinden zu lassen, als sie bei dem geschilderten Verfahren überhaupt realisierbar sind. Bei Aluminium war es dagegen für die momentane Auslösung völlig gleichgültig, ob der Glimmerschirm vorgeschaltet war oder nicht. So ergab z. B. ein mehrmals wiederholter Versuch mit Aluminium folgendes Resultat:

Es war keine Entladung mehr zu erreichen bei	440 Volt
Sofort ausgelöst wurden durch Bestrahlung trotz Glimmerschirm bei mindestens	460 „
Auch ohne Bestrahlung erfolgte sofortige Entladung bei mehr als	490 „

Bei den anderen Metallen ergab sich ein ähnliches Bild für die Auslösung durch ultraviolette Strahlen.

	Au	Cu	Zn	Pt	Ni
Keine Entladung	440	440	470	420	390
Prompte Auslösung bei Bestrahlung mit Ultraviolett bei mindestens .	450	450	480	440	410
Stets selbständige Entladung über .	510	520	540	510	510

Bei langsamer Steigerung des Potentials während dauernder Bestrahlung ergaben sich ganz ähnliche Resultate. Nur ein Versuchsergebnis möge als Beispiel dienen, das mit einem anderen Glasrohr ohne Quarzfenster mit Aluminiumkathode unter sonst gleichen Bedingungen erzielt wurde.

Entladungspotential in Volt		
bei unbestrahlter Elektrode	bei bestrahlter Elektrode	
520	460	} Al als Kathode
530	470	
555	470	
560	560	} Al als Anode
570	580	
585	570	

Bei 460 bzw. 470 Volt trat ohne Belichtung selbst bei Viertelstunden betragenden Wartezeiten nie eine Entladung ein.

Mit steigendem Druck nimmt die Wirkung des sichtbaren Lichtes stark ab. Sehr sorgfältige nach Hallwachs' Vorgang angestellte Versuche bei Aluminium auch unter Atmosphärendruck einen entladenden Einfluß des sichtbaren Lichtes zu finden, waren erfolglos.

Daß die Verzögerungen der Glimmentladung auch durch sichtbare Strahlen überall beträchtlich herabgesetzt werden, wurde auch bei der letzten Anordnung gefunden, doch gelang es außer bei Aluminium nicht, sie total zu beseitigen. Bei Gold und Kupfer hatte es oft den Anschein, als ob an der oberen Grenze der Verzögerungszone das gewöhnliche Licht momentan auslöse, allein die Erscheinung trat nicht regelmäßig genug auf, daß keine Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung geblieben wären. Mit ganz kurzen Verzögerungen konnte bei der Anordnung der Figg. 3 und 4 aus technischen Gründen nicht gearbeitet werden.

Bei Schwingungen jedoch, wie sie bei der am Anfang erwähnten Methode verwendet wurden, genügen bereits Verzögerungen aller kürzester Dauer, um das Rohr erlöschen zu lassen. Bei 3000 m-Wellen liegt das negative Potential immer

nur während $\frac{1}{2}10^{-5}$ Sek. an einer Elektrode, aber auch da nicht dauernd in voller Höhe. Diese hat es, kürzer oder länger je nach der Schwingungsform, nur in unmittelbarer Nähe der Maximalamplitude. Wenn also die Wirkung sichtbarer Strahlen so gering ist, daß sie gerade noch ausreicht, um Verzögerungen von einigen Milliontel Sekunde zu beseitigen, so wird sie mit Schwingungskreis und Glimmlichtrohr sich immer noch nachweisen lassen. Es ist sogar wahrscheinlich möglich, durch Variation des Teiles der Selbstinduktion, zu der das Glimmlichtrohr parallel liegt, Aufnahme der Schwingungskurve und Berechnung der Maximalamplitude des jeweilig anliegenden Potentials angenäherte quantitative Resultate auch mit Schwingungen zu erzielen. Dies ist vielleicht ein geeigneter Weg, photoelektrische Effekte allerschwächster Natur nachzuweisen.

Zusammenfassung.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß das negative Glimmlicht ein überaus feines Reagens auch für die schwächsten Arten lichtelektrischer Strahlung ist. Das langwellige Licht verhält sich in seinem Einfluß auf die Glimmentladung analog dem ultravioletten Licht und den Röntgenstrahlen. Während aber bei Röntgenstrahlen, wie Hr. Marx¹⁾ gezeigt hat, unter Umständen eine Erschwerung des Entladungsüberganges eintreten kann, ist dies weder bei ultraviolettem noch bei langwelligem Licht der Fall. Als Hauptresultat der geschilderten Untersuchungen ist der Nachweis zu betrachten, daß sicher beim Aluminium (nicht nur in Amalgamen der Alkalimetalle), mit großer Wahrscheinlichkeit aber auch bei einer Reihe anderer Metalle für sichtbare Strahlen das Hertz-Hallwachs Phänomen vorliegt, sie mithin noch so langsame Elektronen enthalten, daß sie durch Licht großer Wellenlänge ausgelöst werden können.

Nach den Versuchen mit schnellen Schwingungen im Vergleich zu denen mit statischen Potentialen wird es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Mengen ausgelöster Elektronen bei den anderen fünf Metallen (mit Ausnahme des Aluminiums) so gering sind, daß sie eben nur noch ganz geringe Ver-

1) E. Marx, l. c.

zögerungen beseitigen können. Diesen Effekt kann man mit schnellen Schwingungen nachweisen. Es ist hiermit eine Möglichkeit gegeben, für die verschiedenen Metalle durch Veränderung der Schwingungszahl die Verzögerungszeiten festzustellen, die noch gerade durch die Mengen der ausgelösten Elektronen beseitigt werden.

Am Schlusse endlich möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Prof. Dr. O. Wiener, sowie Hrn. Prof. Dr. E. Marx für das entgegenkommende Interesse und die zahlreichen Ratschläge, durch die sie das Zustandekommen der Arbeit unterstützten, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Leipzig, Physik. Institut d. Univ., 9. Februar 1909.

(Eingegangen 12. Februar 1909.)

**8. Das Verhalten des Äthyläthers
beim Durchgange eines elektrischen Stromes;
von Johannes Schröder.**

(Auszug aus der Greifswalder Dissertation.)

1. In den älteren Arbeiten über schlechtleitende Flüssigkeiten¹⁾ sind folgende Tatsachen festgestellt:

a) Die schlechtleitenden Flüssigkeiten folgen im allgemeinen dem Ohmschen Gesetze nicht; in manchen Fällen steigt die Stromstärke rascher als die Spannung, in anderen wieder langsamer.

b) Das Leitvermögen ändert sich mit der Zeit, und zwar unmittelbar nach der Destillation der Flüssigkeit auch ohne daß Strom hindurchgeht.

c) Das Leitvermögen ändert sich beim Durchgange eines Stromes, und zwar nimmt es im allgemeinen ab; es kommt jedoch auch vor, daß es zunimmt. Nach sehr langem Stromdurchgange zeigt sich häufig das Ohmsche Gesetz erfüllt (wenigstens bei verhältnismäßig kleinen Feldstärken).

Diese Erscheinungen lassen sich nach Warburg wenigstens zum Teil aus der Annahme erklären, daß das beobachtete Leitvermögen in erster Linie auf geringfügige Spuren von fremden Beimischungen zurückzuführen ist, die in dem Lösungsmittel in Ionen zerspalten sind. Die Änderungen des Leitvermögens bei lange andauerndem Strom erklären sich durch den Transport der Ionen. Ähnlich erklärt Pfeiffer die von ihm beobachtete Änderung des Leitvermögens ohne durchgeleiteten Strom durch chemische Umlagerungen in den gelösten und dissoziierten Stoffen. Warburg ist der Ansicht,

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 1. 1876; E. Pfeiffer, Wied. Ann. 26. p. 31 u. 226. 1885; G. Quincke, Wied. Ann. 23. p. 541. 1886; H. Koller, Wien. Ber. IIa. 98. p. 201 u. 894. 1889; F. Kohlrausch u. Ad. Heydweiller, Wied. Ann. 54. p. 385. 1895; E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 396. 1895; M. Reich, Inaugural-Dissertation, Berlin 1900.

daß durch genügend lange hindurchgeleiteten Strom die Verunreinigungen schließlich entfernt werden können, und daß der konstant bleibende Widerstand, den man nach längerem Stromdurchgange bekommt, der reinen Flüssigkeit zuzuschreiben sei.

In neuerer Zeit hat E. v. Schweidler¹⁾ versucht, die Erscheinungen in einer schlechtleitenden Flüssigkeit in Analogie zu bringen mit der Leitung in ionisierten Gasen. Schweidler erklärt die rasche Abnahme der Stromstärke im Verlaufe der ersten Minuten nach dem Anlegen der Spannung als Folge der schnellen Verminderung der Ionen durch den elektrischen Strom. Er erwartete auch einen Sättigungsstrom zu finden; aber, obwohl er eine Abnahme des Leitvermögens mit wachsender Feldstärke konstatieren konnte, gelang es ihm doch nicht, eine richtige Sättigungsstromkurve zu gewinnen. Die Flüssigkeiten und die Elektroden, mit denen Schweidler operierte, waren einer sorgfältigen Reinigung nicht unterworfen. Endlich seien noch die interessanten Arbeiten von Jaffé²⁾ über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen erwähnt, die jedoch mit den folgenden Untersuchungen wenig Berührungspunkte haben.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, im Falle des Äthyläthers Aufklärung darüber zu verschaffen, warum die Resultate der Beobachtungen so verschieden ausfallen können, wie es sich bei einer genaueren Durchsicht der vorhandenen Literatur ergibt, und warum bisher kein Sättigungsstrom gefunden worden ist.

Allgemeine Versuchsanordnung.

2. Den Strom lieferte eine im Institut angefertigte Hochspannungsbatterie von kleineren sehr gut isolierten Akkumulatoren. Bei so geringer Stromentnahme, wie bei den vorliegenden Versuchen, blieb die Spannung meistens 3—4 Wochen

1) E. v. Schweidler, Wiener Ber. Abt. IIa. 109. p. 964. 1900; 113. p. 881. 1904.

2) G. Jaffé, Journ. de phys. 5. p. 263. 1906; Ann. d. Phys. 25. p. 267. 1908. Die neueste, besonders wichtige Publikation dieses Autors (Ann. d. Phys. 28. p. 326. 1909) ist mir erst nach der Niederschrift meiner Arbeit bekannt geworden.

lang konstant. Wasser mußte nach $1\frac{1}{2}$ jährigem Gebrauch nachgefüllt werden.

Bei den Messungen mit 1440 Volt wurde die Spannung von 440 Volt von dem Anschluß an das Städtische Elektrizitätswerk hinzugenommen.

Die Schaltung zeigt Fig. 1. Durch die Schalter *A* und *B* konnte die Spannung momentan geändert werden; *C* und *D* ermöglichten es, die Richtung des Stromes im Meßgefäß bzw. Galvanometer umzukehren. Gemessen wurde der Strom mit

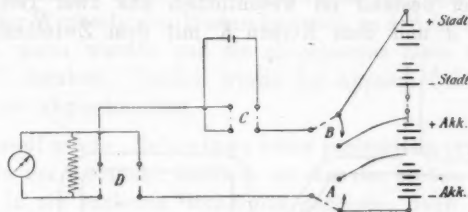


Fig. 1. Schaltungsschema.

einem Drehspulgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval von Hartmann & Braun. Die Empfindlichkeit war bei einem Skalenabstand von 1,6 m $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil; sie konnte durch einen Rheostaten im Nebenschluß nach Bedarf verringert werden.

Große Sorgfalt wurde auf die Isolation verwendet, da anfangs eingetretene starke Störungen auf Nebenschlüsse zurückgeführt waren. Das Meßgefäß selbst, dessen Außenseite sorgfältig gereinigt war, stand in einem großen mit ausgekochtem Paraffinöl gefüllten Becherglase. Dieses war zugedeckt mit einem Paraffindeckel, durch den die Zuleitungen und ein Rührer führten. Unter diesem Deckel befand sich eine Schale mit Phosphorpentoxyd, welches nach Bedarf erneuert wurde, so daß sich auf dem Paraffinöl keine Wasserschicht bilden konnte. Das Becherglas stand in einem Wasserbade, das durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Sämtliche Zuleitungsdrähte, die Schalter, Akkumulatoren, Behälter mit Meßgefäß und das Galvanometer waren durch Paraffin sehr gut isoliert.

Versuche mit nicht ausgeglühten Elektroden.

3. Vorversuche hatten wahrscheinlich gemacht, daß der Strom aus den Elektroden Stoffe herausbringen kann, die große Veränderungen des Leitvermögens der Flüssigkeit hervorrufen. Es wurde deswegen versucht, die Elektroden von diesen Stoffen frei zu machen, und zwar zunächst unter Anwendung hoher Spannungen im luftverdünnten Raume.

Der benutzte Apparat war aus Jenaer Glas angefertigt (Fig. 2); er bestand im wesentlichen aus zwei Teilen, dem Meßgefäß *A* und dem Kolben *K* mit dem Zwischengefäß *B*.

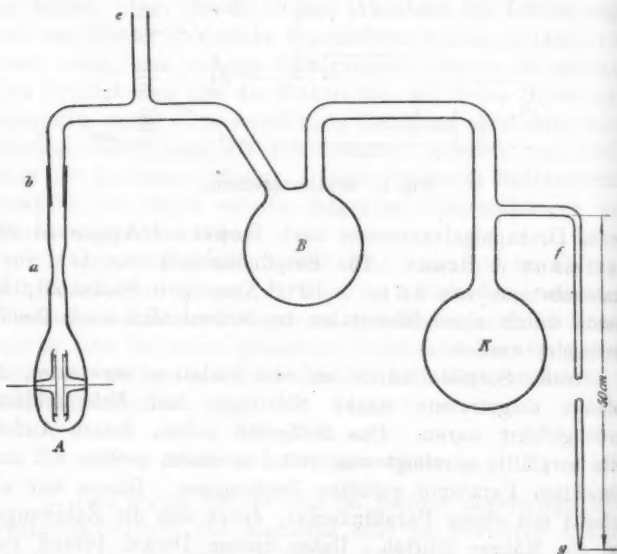


Fig. 2. Das erste Meßgefäß.

In das runde abgeplattete Meßgefäß *A* waren zwei kreisrunde Platinelektroden 3 cm im Durchmesser und 0,5 mm dick im Abstände von 2 mm eingeschmolzen. Die Widerstandskapazität berechnet sich also zu $C = 0,0283$. Die Rückseite der Elektroden war mit Glas bedeckt, damit sich bei ihrer Behandlung mit Wechselstrom durch den feinen Platinniederschlag an der

äußeren Glaswand entlang keine leitende Brücke zwischen den Einschmelzdrähten bilden konnte.

Die einzelnen Teile wurden nacheinander mit Kalilauge, Salpetersäure, destilliertem Wasser, Alkohol und reinem Äthyläther gereinigt und dann getrocknet. Darauf wurde der Apparat zusammengesetzt und mit einer Quecksilberluftpumpe ausgepumpt. Hierbei wurde der ganze Apparat mit dem Bunsenbrenner kräftig erwärmt, um die Glaswände möglichst wasserfrei zu machen. Dann wurde 2 Stunden lang starker hochgespannter Wechselstrom hindurchgeleitet, so daß die Elektroden ziemlich warm wurden und die absorbierten Gase wenigstens zum Teil abgaben. Endlich wurde der Apparat bei e von der Luftpumpe abgeschmolzen.

Hierauf wurde „Scherings Äther purissimum pro narcosi“, wie er in der Apotheke käuflich ist, aus der soeben geöffneten Flasche in ein sauberes Becherglas gegossen, dann wurde die Spitze g der an den Kolben K angesetzten Kapillare mit einer Pinzette unter der Oberfläche des Äthers abgebrochen, so daß dieser langsam in den Kolben K strömte. Sobald hier eine hinreichende Menge Äther vorhanden war, wurde in das Becherglas etwas Quecksilber gegossen, das etwa 40 cm hoch stieg, worauf die Kapillare bei f abgeschmolzen wurde. Das Zwischengefäß B wurde hierauf mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt, so daß der Äther langsam nach B hinüberdestillierte; ebenso wurde der Äther von B nach A hinübergeschafft. So bald das Widerstandsgefäß A mit Äther gefüllt war, wurde bei a abgeschmolzen.

4. Sämtliche Beobachtungen wurden bei einer Temperatur von 18° ausgeführt. Zunächst wurde eine Spannung von 1000 Volt angeschaltet. Die Stromstärke pro Quadratcentimeter Elektrodenfläche betrug im ersten Augenblick $559 \cdot 10^{-10}$ Amp., stieg einige Minuten lang noch etwas und ging dann nach und nach herunter; nach 3 Stunden hatte sie den Wert $310 \cdot 10^{-10}$. Dieser blieb 300 Stunden lang, abgesehen von kleineren Schwankungen, konstant. Ich ließ den Äthyläther darauf 5 Tage stromlos stehen und legte dann wieder 1000 Volt an. Im ersten Moment zeigte sich die Stromstärke $400 \cdot 10^{-10}$ Amp., sie ging dann ziemlich rasch herunter und

nach einer halben Stunde war der frühere Endwert wieder erreicht ($312 \cdot 10^{-10}$).

Der Äthyläther zeigt hier ein Verhalten, das im wesentlichen übereinstimmt mit den von Warburg und seinem Schüler Reich gemachten Beobachtungen. Es wäre jedoch ein Irrtum, wenn man annehmen wollte, daß die Flüssigkeit schließlich, wenn der Strom konstant geworden ist, vollständig „elektrisch gereinigt“ wäre; wir werden vielmehr sehen, daß man in dem scheinbar „elektrisch gereinigten“ Äthyläther noch die verschiedensten Leitfähigkeiten beobachten kann.

5. Um die Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke festzustellen, wurde statt 1000 Volt momentan eine niedrigere

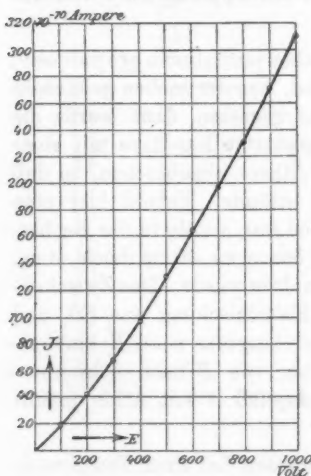


Fig. 3. Stromspannungskurve bei nicht geglühten Elektroden.

Spannung angeschaltet; nach einer Minute wurde dann die Stromstärke abgelesen. Da diese bei einer niedrigeren Spannung immer etwas zunahm, so wurden zwischen den einzelnen Messungen immer wieder 1000 Volt angeschaltet, bis für J der Endwert 310 erreicht war. Vor jeder Strommessung bei niedriger Spannung war also der Zustand der Flüssigkeit stets derselbe. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen zeigt Fig. 3. Das Ohmsche Gesetz ist auch nicht annähernd erfüllt, die Stromstärke nimmt schneller zu als die Spannung.

Das vorhin erwähnte zeitliche Anwachsen der Stromstärke bei niedrigen Spannungen wurde in einer besonderen Versuchsreihe genauer untersucht. Es wurde abwechselnd je eine halbe Stunde lang eine niedrige Spannung und 1000 Volt angelegt; während dieser halben Stunde wurde die Stromstärke von Zeit zu Zeit abgelesen. In der folgenden Tabelle sind einige dieser Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle I.

Min.	$E=200$	1000	300	1000	500	1000
0,5	40,4	386	66,3	364	129	337
1	42,0	372	67,1	352	130	331
3	42,9	349	69,5	336	132	322
5	43,6	338	70,3	328	134	313
10	44,4	325	72,7	318	135	312
15	45,2	315	73,6	312	136	312
20	45,7	313	74,2	312	136	312
30	46,8	312	76,0	312	136	312

6. Der Endwert $310 \cdot 10^{-10}$ Amp. wurde bei 1000 Volt Spannung 8 Tage lang immer wieder erreicht; es war gleichgültig, ob der Äther vorher stromlos gestanden hatte oder ob eine niedrigere Spannung angeschaltet war. Eine andere Wirkung hatte jedoch eine längere Zeit angeschaltete höhere Spannung.

Bei 1440 Volt setzte der Strom ein mit $515 \cdot 10^{-10}$ Amp., nahm zuerst verhältnismäßig schnell, dann immer langsamer

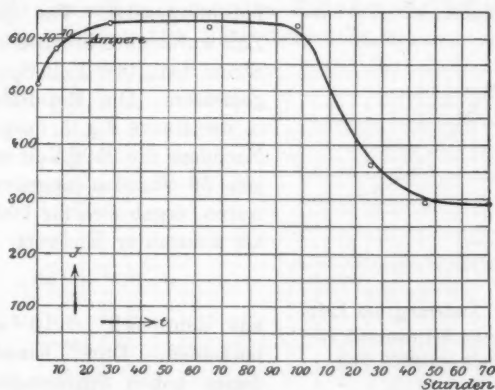


Fig. 4. Stromverlauf bei dauernd angeschlossenen 1440 Volt.

zu, bis er nach etwa 28 Stunden ein Maximum von $630 \cdot 10^{-10}$ erreicht hatte; dieses behielt er, abgesehen von kleinen Schwankungen, etwa 70 Stunden bei, nahm dann aber wieder langsam ab und erreichte nach weiteren 48 Stunden einen Endwert von $294 \cdot 10^{-10}$; dieser blieb dann weitere 30 Stunden — so lange

blieben noch 1440 Volt angeschaltet — konstant (Fig. 4). Nachdem im ganzen 176 Stunden 1440 Volt angeschaltet waren, ergab sich für

E	$J \cdot 10^{10}$	$A \cdot 10^{13}$
1440	294	41
1000	192	38

Unter der Einwirkung von 1440 Volt war das Leitvermögen des Äthyläthers also auf $\frac{2}{3}$ des früheren Endwertes gesunken. Darauf untersuchte ich den Einfluß einer noch höheren Spannung auf das Leitvermögen. Da eine geeignete Gleichstromquelle nicht zur Verfügung stand, wurde durch ein großes Induktorium mit Wehneltunterbrecher Wechselstrom erzeugt, der durch eine Ventilröhre in Gleichstrom verwandelt wurde. Durch Nebenschaltung einiger großer Leydener Flaschen wurden die Spannungsschöße etwas abgeflacht. Ferner wurde die Spannung mit Hilfe eines nebengeschalteten Graphit-

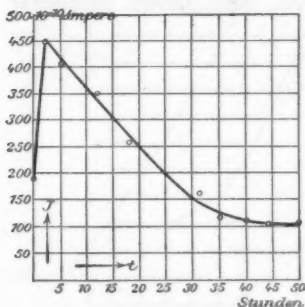


Fig. 5. Änderung des Leitvermögens bei dauernd angeschalteten 2500 Volt.

widerstandes auf ca. 2500 Volt heruntergesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde unterbrochen und der Strom bei 1000 Volt Spannung gemessen. Die Resultate sind in der Kurve Fig. 5 dargestellt. Nachdem die 2500 Volt im ganzen 50 Stunden angeschlossen waren, ergab sich für 1000 Volt als konstanter Endwert

$$J \cdot 10^{10} = 103,$$

aus dem sich $A \cdot 10^{13} = 20,6$ berechnet. Durch Einwirkung dieser hohen Spannungen war

also das Leitvermögen für 1000 Volt auf $\frac{1}{3}$ des zuerst erreichten Endwertes herabgesunken.

7. Der Einfluß der Temperatur wurde bestimmt, indem die Stromstärke für 1000 Volt Spannung bei den Temperaturen 1° , 18° und 30° gemessen wurden. Zwei an verschiedenen Tagen gemachte Messungen ergaben das gleiche in Tab. II enthaltene Resultat.

Tabelle II.

$\vartheta = 1^\circ$	18°	30°
$J \cdot 10^{10} = 158$	103	92
$A \cdot 10^{13} = 31,6$	20,6	18,4

Hieraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient α nach der

Formel $\alpha = \frac{A_2 - A_1}{A_{18}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$ zu

$$\alpha_{1^\circ - 18^\circ} = -0,031,$$

$$\alpha_{18^\circ - 30^\circ} = -0,009.$$

8. Bisher hatte der Strom den Äthyläther immer in derselben Richtung durchflossen, und zwar

bei 1000 Volt etwa 240 Stunden

„ 1440 „ „ 180 „

„ 2500 „ „ 50 „

Hierauf wurde der Strom im Meßgefäß umgekehrt. Im ersten Augenblicke betrug bei 1000 Volt die Stromstärke $1700 \cdot 10^{-10}$ Amp. Von diesem hohen Werte ging sie zuerst schnell, dann langsamer herunter und erreichte nach 30 Stunden ungefähr denselben konstanten Endwert wie bei der ersten Richtung, nämlich $110 \cdot 10^{-10}$ Amp. (Fig. 6).

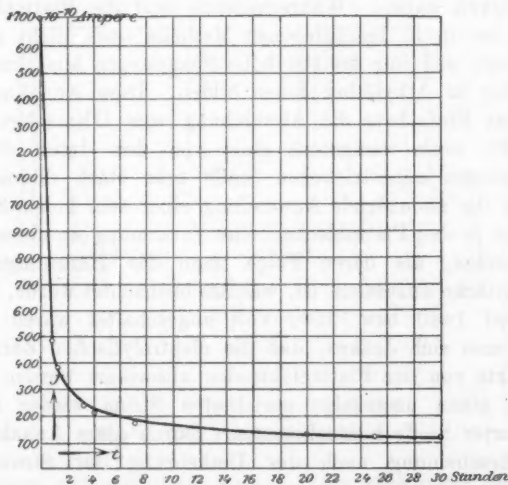


Fig. 6. Änderung des Stromes nach der Umkehr.

Zum Schluß wurde noch untersucht, in welcher Weise hochgespannter Wechselstrom das Leitvermögen beeinflußt. Der Strom einer kleinen Wechselstrommaschine wurde in einen Transformator geschickt, dessen sekundäre Spule eine Spannung von ca. 1500 Volt eff. lieferte. Diese hohe Wechselspannung wurde dauernd an das Gefäß angelegt, und in verschiedenen Zeitabständen wurde die Stromstärke bei 1000 Volt Gleichstromspannung gemessen. Während der Wechselstrom den Äthyläther durchfloß, stieg das Leitvermögen ganz erheblich. Nach 38 Stunden war es etwa 300 mal so groß als früher, die Stromstärke war nämlich bei 1000 Volt Spannung $J \cdot 10^{10} = 33900$. Als hierauf die Wechselspannung entfernt und dauernd eine konstante Spannung von 1000 Volt angeschaltet war, sank das Leitvermögen zuerst sehr schnell, dann langsamer und erreichte im Laufe eines Tages einen ziemlich konstanten Wert, der immer noch *das 30 fache* des früheren war ($J \cdot 10^{10} = 3130$).

9. Alle Beobachtungen, die mit diesem Meßgefäß angestellt worden sind, scheinen darauf hinzuweisen, daß die Platinelektroden selbst Einfluß auf das Leitvermögen der Flüssigkeit haben. Wahrscheinlich sind die Platinelektroden nach der in 3. beschriebenen Methode noch nicht genügend gereinigt, und nun treiben hohe Spannungen aus ihnen Stoffe aus, die im Äthyläther Ionen bilden. Diese Annahme erklärt auf das Einfachste die Abweichung vom Ohmschen Gesetze (Fig. 3), wenn wenigstens einer von den durch die hohen Spannungen ausgetriebenen Stoffe sehr stark dissoziiert ist. Durch die andauernde Anwendung einer sehr hohen Spannung scheint in den Platinblechen eine Verarmung an diesen Stoffen einzutreten, als deren Folge dann das Heruntergehen der Stromstärke anzusehen ist, welches beobachtet wurde, nachdem dauernd 1440 bzw. 2500 Volt angeschaltet waren. Ferner kann man sich denken, daß die elektrolytischen Zersetzungsprodukte von den Platinelektroden absorbiert werden und erst durch einen umgekehrt gerichteten Strom wieder in Form ionisierter Stoffe herauskommen. Durch diese Annahme wäre die Erscheinung nach der Umkehrung der Stromrichtung erklärt.

Der Wechselstrom bewirkt offenbar eine sehr starke Ver-

unreinigung der Flüssigkeit. Es dürfte das wohl damit zusammenhängen, daß die elektrolytischen Zersetzungsprodukte nicht wie bei Gleichstrom von den Elektroden absorbiert werden, sondern als Ionen im Äthyläther bleiben. Ob die Produkte der Elektrolyse aus der Flüssigkeit allein stammen, oder ob sie zum Teil auch aus Stoffen bestehen, die aus den Platinelektroden herausgetrieben werden, habe ich nicht näher untersucht, doch scheint mir das letztere im höchsten Grade wahrscheinlich.

Aus all diesen Erscheinungen geht hervor, daß es unmöglich ist, mit gewöhnlichen, schlecht gereinigten Elektroden einfache Gesetzmäßigkeiten zu beobachten. Deswegen konstruierte ich ein neues Meßgefäß, dessen Elektroden durch Ausglühen im Vakuum gründlich gereinigt werden konnten.

Versuche mit ausgeglühten Elektroden.

10. Daß Meßgefäß *A* (Fig. 7) war ein beiderseits zugeschmolzenes Glasrohr aus Jenaer Glas von 2 cm Weite und

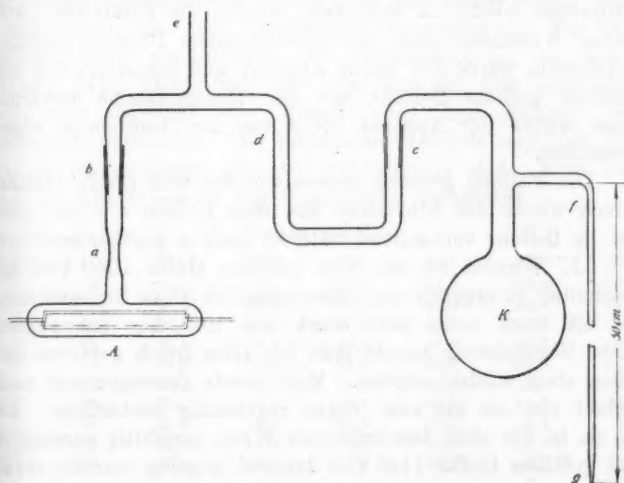


Fig. 7. Das zweite Meßgefäß.

7,5 cm Länge mit seitlichem Ansatz. Als Elektroden dienten zwei 0,02 mm starke blanke Platinbleche, 60 mm lang und

8 mm breit. An die Enden der Bleche waren kurze 1 mm starke Platindrähte angeschweißt; diese waren so in das Gefäß eingeschmolzen, daß der Abstand der straff gespannten Elektroden 3 mm betrug. Die Widerstandskapazität dieses zweiten Meßgefäßes war also ungefähr

$$C = 0,0625.$$

Der Apparat wurde wie früher, nachdem alle Teile sorgfältig gereinigt und getrocknet waren, unter kräftigem Erwärmen ausgepumpt. Zu gleicher Zeit wurden die Elektroden etwa 6 Stunden lang in kurzen Zwischenräumen bis zur Weißglut elektrisch erhitzt, so daß sie, wenn nicht alle, so doch wenigstens den größten Teil der absorbierten Gase abgaben. Darauf wurde wieder getrocknete Luft hineingelassen, und das U-Rohr, welches, wie Fig. 7 zeigt, den Kolben *K* mit dem Meßgefäß *A* verbindet, wurde mit frisch geschnittenen Natriumstückchen gefüllt; auch in den Kolben *K* wurden einige Natriumstückchen gebracht. Um die hierbei etwa absorbierte geringe Luftmenge wieder zu entfernen, wurden die Elektroden noch einmal 6 Stunden lang bei fortwährendem Pumpen geglüht; gleichzeitig wurde der ganze Apparat und besonders das mit Natrium gefüllte U-Rohr mit der Bunsenflamme erwärmt. Dann wurde der Apparat bei *c* von der Luftpumpe abgeschmolzen.

Die Füllung geschah ebenso wie bei dem ersten Gefäße, jedoch wurde der Äthyläther aus dem Kolben *K* sofort über das im U-Rohr vorhandene Natrium nach *A* hinüberdestilliert.

11. Wurden an ein eben gefülltes Gefäß 1000 Volt angeschlossen, so ergaben sich außerordentlich große Stromstärken, die oft auch noch sehr stark hin und her schwankten. Diese Beobachtung konnte man bei allen frisch gefüllten Gefäßen stets wieder machen. Man konnte deswegen erst nach Ablauf von ein bis zwei Tagen regelmäßig beobachten. Als an ein in der oben beschriebenen Weise sorgfältig gereinigtes und gefülltes Gefäß 1440 Volt dauernd angelegt wurden, ergab sich eine Änderung der Stromstärke, die durch die Kurve der Fig. 8 dargestellt ist. Man sieht, daß der Strom nach 10 Tagen ungefähr auf einen Minimalwert gekommen ist, und dann nicht merklich mehr heruntergeht. Nach Ablauf dieser 10 Tage

wurden einige Stunden lang 2500 Volt angeschaltet (vgl. p. 133). Diese hohe Spannung brachte jetzt im Gegensatz zu früher keine Änderung des Leitvermögens hervor.

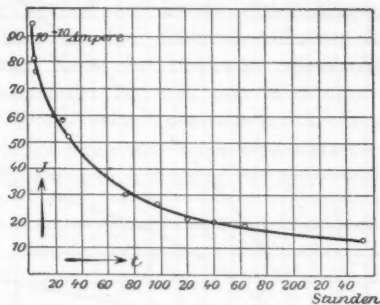


Fig. 8. Stromstärke bei dauernd angelegten 1440 Volt (ausgeglühte Elektroden).

12. Der durch 1440 Volt erzeugte Strom wurde in verschiedenen Zeitabständen 10mal etwa eine halbe Stunde lang unterbrochen, um eine Stromkurve aufzunehmen. Zu dem Zwecke wurde nacheinander die Stromstärke bei den Spannungen 1440, 1000, 800, 600, 400 und 200 Volt gemessen, und zwar jedesmal eine Minute nach dem Anlegen der niedrigeren Spannung. Die gefundenen Resultate zeigt Tab. III, wo die Stromstärken mit 10^{10} multipliziert sind. Zum Teil sind die Ergebnisse in Fig. 9 graphisch dargestellt.

Tabelle III.

Kurve	t	1440	1000	800	600	400	200
1	2	94,8	78,1	68,7	54,2	39,6	19,8
2	6	77,1	64,6	58,4	49,0	35,4	17,7
3	25	58,4	52,1	46,9	41,2	32,3	18,8
4	30	52,1	46,9	43,8	38,6	30,7	18,2
5	50	39,6	35,8	32,8	29,6	23,8	14,6
6	73	30,2	27,1	25,0	22,9	18,8	11,5
7	96	26,1	24,0	22,1	20,3	16,7	10,9
8	120	21,9	19,8	18,7	17,2	14,4	9,1
9	140	19,3	18,2	16,6	15,3	12,8	8,3
10	253	13,4	12,5	11,7	10,6	8,5	6,1

Das Ohmsche Gesetz ist durchaus nicht erfüllt. Die Stromstärke nimmt mit wachsender Spannung immer langsamer zu und nähert sich, wie man besonders deutlich an den letzten Kurven sieht, schließlich einem Sättigungswerte. Die

Kurven sind (abgesehen von Kurve 1 und 2) den bei ionisierten Gasen gefundenen durchaus ähnlich.

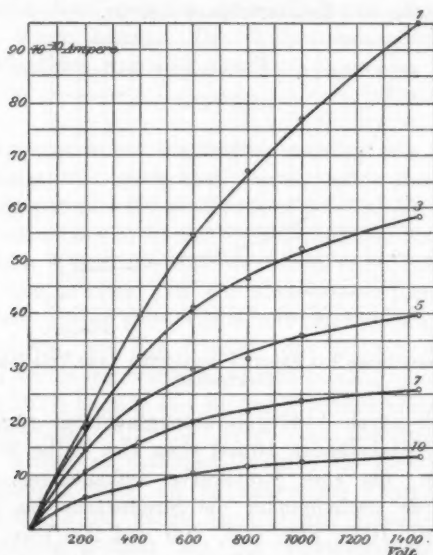


Fig. 9. Stromspannungskurven bei ausgeglühten Elektroden.

Dieses tritt noch deutlicher hervor, wenn wir das Leitvermögen des Äthers näher betrachten. Die Tab. IV enthält die Werte für das Leitvermögen, die aus Tab. III berechnet sind nach der Formel $\Lambda = (J/E) \cdot 0,3$, wo J die Stromdichte, E die Spannung und 0,3 der Elektrodenabstand ist. Die Werte der Tab. IV sind mit 10^{13} multipliziert.

Tabelle IV.

Kurve	t	1440	1000	800	600	400	200
1	3	19,70	22,80	25,00	27,10	29,70	29,70
2	6	16,05	19,35	21,90	24,50	26,55	26,55
3	25	12,15	15,60	17,60	20,60	24,20	28,20
4	90	10,85	14,05	16,40	19,30	23,00	27,30
5	50	8,25	10,70	12,30	14,80	17,85	21,85
6	73	6,30	8,13	9,38	11,45	14,10	17,20
7	96	5,44	7,20	8,30	10,15	12,50	16,30
8	120	4,57	5,94	7,02	8,60	10,80	13,65
9	140	4,02	5,46	6,25	7,65	9,60	12,45
10	253	2,79	3,75	4,39	5,30	6,37	9,15

In Fig. 10 ist das Leitvermögen als Funktion der Stromstärke dargestellt. Die Kurven sind außer den beiden ersten bis zu den Schnittpunkten mit den Koordinatenachsen ausgezogen. Der Verlauf der beiden ersten Kurven ist wesentlich verschieden von den übrigen. Offenbar hatte sich im Laufe der ersten Nacht der stationäre chemische Endzustand noch nicht hergestellt, auf den man stets erst warten mußte (vgl. p. 136). Der Verlauf der Kurven 3—10 ist durchaus regelmäßig; ebenso kann man auch eine einfache Gesetzmäßigkeit in der allmählichen Änderung der Kurvenform entdecken.

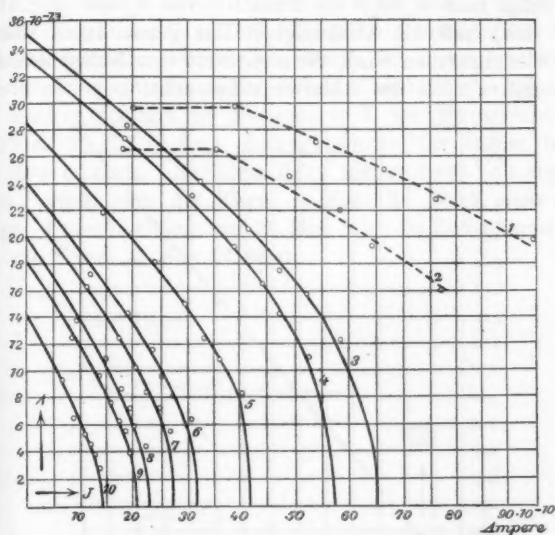


Fig. 10. Stromleitfähigkeitskurven des Äthyläthers bei ausgeglühten Elektroden.

Bezeichnen wir nämlich mit J_m den Schnittpunkt mit der X-Achse, also den Sättigungsstrom, und mit A_0 den Schnittpunkt mit der Y-Achse, d. h. das Leitvermögen bei unendlich kleinem Strom, so sehen wir, daß J_m schneller abnimmt als A_0 . Dies zeigt folgende Tabelle.

Tabelle V.

Kurve	$J_m \cdot 10^{10}$	$A_0 \cdot 10^{13}$	$(J_m/A_0) \cdot 10^{-3}$	$(J_m/A_0)^2 \cdot 10^{-6}$
3	65,3	35,3	1,84	3,40
4	56,5	33,5	1,69	2,85
5	41,5	28,4	1,46	2,14
6	31,5	24,0	1,31	1,72
7	26,5	22,1	1,20	1,44
8	22,8	20,0	1,14	1,30
9	20,0	18,2	1,10	1,21
10	14,1	14,7	0,96	0,92

Trägt man $(J_m/A_0)^2$ als Funktion von J_m auf (Fig. 11), so zeigt sich, daß die Abhängigkeit fast genau durch eine Gerade wiedergegeben wird, die nicht weit vom Nullpunkte durch die negative Seite der Abszissenachse geht.

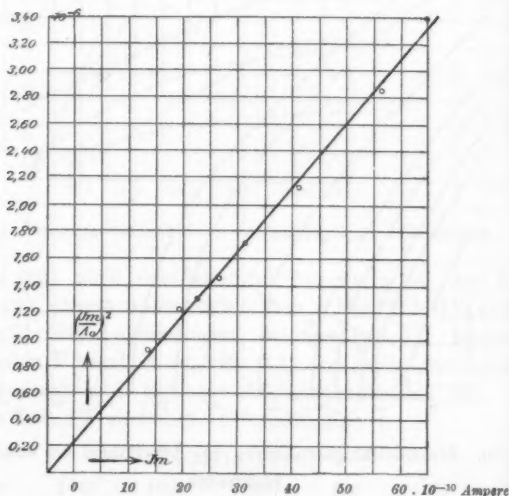


Fig. 11. Beziehung zwischen Sättigungsstrom J_m und Leitvermögen bei unendlich kleiner Stromstärke.

Es sei hier noch auf einen bei der Aufnahme der Stromkurven beobachteten Vorgang hingewiesen, der auf die Messungsergebnisse Einfluß hat, und der schon bei den nicht ausgeglühten Elektroden bemerkt wurde [5]. Wurden statt 1440 Volt

1000 oder 800 Volt angelegt, so stellte sich das Galvanometer schon nach etwa 20 Sek. ein und blieb konstant; bei 600 Volt nahm der Strom, nachdem sich das Galvanometer zuerst eingestellt hatte, in den beiden ersten Minuten um wenige Prozent zu, bei 400 und 200 Volt immer mehr, hier konnte die Zunahme des Stromes sogar bis zu 10 Proz. betragen. Kehrete man nach Anschalten der 400 oder 200 Volt zu 1440 Volt zurück, so fand man für diese Spannung stets einen etwas höheren Wert der Stromstärke als vorher; der Unterschied betrug bis zu 10 Proz. Hieraus sieht man, daß die Flüssigkeit durch irgend einen langsam verlaufenden Prozeß eine Anreicherung an Ionen erfährt. Um die Geschwindigkeit dieses Prozesses ungefähr festzustellen, wurde der nach einer kurzen Unterbrechung eintretende Stromverlauf beobachtet. Als einige Zeit nach Aufnahme der Stromkurve 7 die Stromdichte bei 1440 Volt $25 \cdot 10^{-10}$ Amp. betrug, wurde der Strom 5 Min. lang unterbrochen. Nachdem dann wieder 1440 Volt angelegt waren, ergab sich die Kurve 1, Fig. 12. Nach einer abermaligen Unterbrechung von 30 Min. war die Stromkurve ähnlich, wie Kurve 2, Fig. 12 zeigt.

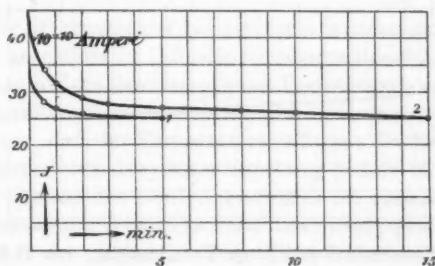


Fig. 12. Stromverlauf nach Unterbrechungen von 5 bzw. 30 Min.

Wie der Anblick der Kurve 7, Fig. 9 lehrt, ist bei 1440 Volt schon nahezu Sättigungsstrom erreicht. Der nach der Pause von 5 bzw. 30 Min. gefundene höhere Wert des Stromes kann also nur durch die Anwesenheit einer größeren Zahl von Ionen, die irgendwie in das vom Strom erfüllte Volumen hineingelangt sind, erklärt werden. Der Inhalt des Flächenstückes zwischen den Kurven 1 bzw. 2 und der im

Abstände $25 \cdot 10^{-10}$ von der X-Achse gezogenen Parallelen ist gleich der Ladung (ϵ_5 bzw. ϵ_{30}) der in 5 bzw. 30 Min. bei Stromlosigkeit in den Äthyläther hineingelangten Ionen. Wir erhalten so als die Ladung der

in 300 Sek. hinzugekommenen Ionen $\epsilon_5 = 363 \cdot 10^{-10}$ Coul.
 „ 1800 „ „ „ $\epsilon_{30} = 1824 \cdot 10^{-10}$ „

Die Ladung der in der Sekunde hinzugekommenen Ionen pro Quadratzentimeter beträgt also im Anfange 1,0 bis $1,2 \cdot 10^{-10}$ Coul. Die Stromstärke von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro qcm hält mithin dem langsam verlaufenden Vorgang das Gleichgewicht; diese Zahl müßten wir von den bei 1440 Volt gefundenen Werten (Fig. 8) subtrahieren, um die Stromstärke zu bekommen, die den im Elektrodenzwischenraum fortwährend schnell entstehenden Ionen, bei Ausschaltung dieses langsam verlaufenden Prozesses, entspricht. Aus einer Beobachtung, die ich gelegentlich etwas später (kurz vor Aufnahme der Kurve 9) machte, als der Strom einmal während 21 Stunden

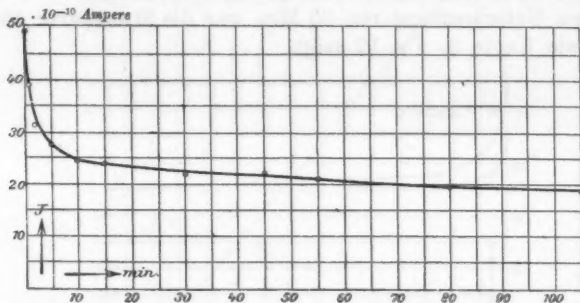


Fig. 13. Stromverlauf nach einer Unterbrechung von 21 Stunden.

unterbrochen war, geht hervor, daß der eben beschriebene langsam verlaufende Vorgang nach mehreren Stunden sein Ende erreicht, denn aus der nach 21 stündiger Unterbrechung aufgenommenen Kurve Fig. 13 berechnet sich ϵ zu

$$16400 \cdot 10^{-10} \text{ Coul.}$$

Würde der Vorgang andauernd in demselben Tempo weiter verlaufen, wie während der ersten halben Stunde, so würde dieser Wert schon nach $4\frac{1}{2}$ Stunden erreicht worden sein.

13. Nachdem 253 Stunden lang bei einer Spannung von 1440 Volt Strom durch den Äthyläther geleitet war, zeigte sich, wie wir gesehen haben, keine wesentliche Änderung der Stromstärke mehr. Es wurde nun die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur bestimmt. Zu dem Zweck wurde das Meßgefäß, dessen Temperatur 18° betrug, nacheinander auf 26° , 34° und 10° gebracht. Bei jeder dieser Temperaturen wurde wie früher die Stromstärke bei 1440, 1000, 800, 600, 400 und 200 Volt gemessen, und A wie früher berechnet. Die aus den erhaltenen Werten nach der Formel $\alpha = A_2 - A_1 / A_{18} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ berechneten Temperaturkoeffizienten enthält die Tab. VI.

Tabelle VI.

Volt	$\alpha_{10^{\circ}-18^{\circ}}$	$\alpha_{18^{\circ}-26^{\circ}}$	$\alpha_{26^{\circ}-34^{\circ}}$
1440	0,032	0,026	—
1000	0,031	0,031	0,031
800	0,034	0,031	0,023
600	0,035	0,028	0,019
400	0,031	0,044	0,019
200	0,033	0,035	-0,006

Da die Strommessung bei niedrigen Spannungen infolge der auf p. 141 geschilderten Diffusionsvorganges ziemlich unsicher ist, so wird man auf die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten bei kleinen Spannungen nicht viel Gewicht legen dürfen; wir können daher sagen, daß der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens in dem gereinigten Äthyläther durchweg positiv ist. Der Temperaturkoeffizient des Sättigungsstromes ist einfach zu deuten als der Temperaturkoeffizient der Ionenbildungsgeschwindigkeit. Anscheinend ist dieser in dem Temperaturintervall 10° bis 34° konstant, und zwar 0,03 für 1° C. Das positive Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten ist von besonderem Interesse, weil sich bei den Versuchen mit schlecht gereinigten Elektroden stets ein negativer Wert ergeben hat.

14. Nachdem der Strom etwa 265 Stunden in einer Richtung gegangen war, wurden in umgekehrter Richtung 1000 Volt angelegt. Der Stromverlauf ist wiedergegeben in Fig. 14. Der Strom beginnt mit der 5fachen Stärke, geht in den ersten zwei Minuten herunter, um dann lange Zeit zu wachsen wie

bei nicht geglühten Elektroden. Nach 9 Stunden hat er einen Maximalwert erreicht, von dem er nur ein wenig wieder heruntergeht, so daß er nach weiteren 25 Stunden immer noch 10mal so groß ist wie bei der ersten Richtung.

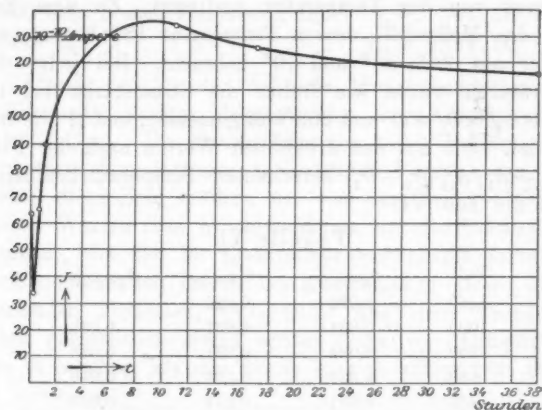


Fig. 14. Stromverlauf nach Umkehrung der Spannung.

Nach 13 und nach 38 Stunden wurden wie früher Stromkurven aufgenommen (Fig. 15).

λ	1000	800	600	400	200	100
13	134	109	78,2	41,7	14,6	4,0
38	116	99	73,0	41,6	14,6	—

Bis etwa 500 Volt steigt der Strom schneller als nach dem Ohmschen Gesetz zu erwarten ist; darauf biegen die Kurven um, wie wenn der Strom bei höheren Spannungen einem Sättigungswerte zustreben wollte.

Auffallend bei diesen Versuchen ist, daß das Leitvermögen bei niedrigen Spannungen nicht viel größer ist als in der letzten Messung bei der ersten Stromrichtung (vgl. Tab. III). Es scheint dieses dafür zu sprechen, daß der Äthyläther bei der zweiten Stromrichtung nicht erheblich verunreinigt ist. Die hohen Werte der Stromstärke bei den höheren Spannungen lassen sich ganz ungezwungen durch die schon oben von mir gemachte Annahme erklären, daß hohe Spannungen Stoffe aus

den Elektroden heraustreiben, die im Äthyläther sofort dissoziiert werden und Ionen bilden. Nachdem der Strom 38 Stunden in der zweiten Richtung gegangen war, kehrte ich wieder um, so daß der Strom wieder dieselbe Richtung hatte wie bei den ersten Versuchen, die Sättigungsstrom ergeben hatten. Die Form der Kurven war jetzt ähnlich wie in Fig. 15, also von den Kurven in Fig. 9 durchaus verschieden.

15. Auch bei der zweiten Stromrichtung wurde der Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen festgestellt, und zwar, nachdem der Strom 17 Stunden durch den Äthyläther gegangen war. Die durch diese Messung erhaltenen Temperaturkoeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

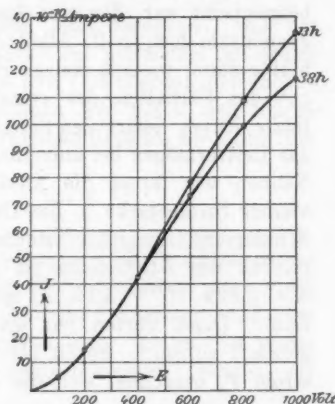


Fig. 15. Stromspannungskurven nach der Umkehrung der Stromrichtung.

Tabelle VII.

Volt	$\alpha_{16^{\circ}-18^{\circ}}$	$\alpha_{18^{\circ}-26^{\circ}}$	$\alpha_{26^{\circ}-34^{\circ}}$
1000	0,015	0,012	0,005
800	0,011	0,006	0,005
600	0,006	0,003	0,003
400	0,006	0,000	0,004
200	0,003	0,002	0,003

Der Temperaturkoeffizient ist hier also viel kleiner als bei der ersten Stromrichtung. Er steht gewissermaßen zwischen dem bei gereinigten Elektroden in der ersten Stromrichtung gefundenen Temperaturkoeffizienten und dem (negativen) Temperaturkoeffizienten bei ungereinigten Elektroden.

Berechnung der Konstanten der elektrischen Leitung für Äthyläther.

16. In meiner Dissertation (Greifswald 1909) zeige ich, daß man das allmähliche Heruntergehen des Stromes, welches

in Fig. 8 zutage tritt, erklären kann, wenn man annimmt, daß dem Äthyläther ursprünglich noch ein ionenbildender Stoff beigemischt war, der eine Ionenart mit dem Äthyläther selbst gemeinsam hat, z. B. Alkohol. Die letzte Kurve 10 (Fig. 10) müßte dann, wie aus meinen Berechnungen hervorgeht, ziemlich gut das Verhalten des reinen Äthyläthers darstellen. Diese letzte Kurve liefert den Sättigungsstrom $J_m = 13,8 \cdot 10^{-10}$ und das Leitvermögen bei unendlich kleinem Strom $A_0 = 14,7 \cdot 10^{-13}$. Nennen wir ferner die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlich kleiner Stromstärke u , die Dissoziationsgeschwindigkeit q , den Wiedervereinigungskoeffizienten α und die absolute Dielektrizität des Äthyläthers im praktischen Maßsystem K , also $K = 0,884 \cdot 10^{-13} \cdot 4,35$, so ist $u/\alpha \cdot K = p$ die Langevinsche Zahl. Diese dürfen wir wahrscheinlich für eine Flüssigkeit gleich 1 setzen.¹⁾ Es ist also $u/\alpha = K$. Aus dem Sättigungsstrom J_m berechnet sich die Dissoziationsgeschwindigkeit

$$q = \frac{J_m}{d \cdot F},$$

wo $d = 0,3$ der Elektrodenabstand und $F = 0,965 \cdot 10^5$ die Äquivalentladung ist. Man erhält

$$q = 47,7 \cdot 10^{-15}.$$

Das Leitvermögen für unendlich kleinen Strom ist

$$A_0 = u \sqrt{\frac{q}{\alpha}}.$$

also

$$A_0^2 = u q \cdot \frac{u}{\alpha} = u \cdot q \cdot K,$$

daraus ergibt sich

$$u = 118.$$

Endlich ist

$$\alpha = \frac{u}{K} = 0,307 \cdot 10^{15}.$$

Die Dissoziationskonstante ist

$$c = \frac{q}{\alpha} = 155 \cdot 10^{-30}.$$

Nach Kohlrausch und Heydweiller ist die entsprechende Zahl für absolut reines Wasser $0,6 \cdot 10^{-20}$ bei 18° .

1) Vgl. G. Mie, Ann. d. Phys. 26. p 599. 1908.

Zeitliche Änderung der Stromstärke bei plötzlichem Wechsel der Spannung.

17. Aus obigen Zahlen kann man berechnen, was für zeitliche Änderungen der Stromstärke bei plötzlicher Änderung der Elektrodenspannung E infolge der Veränderung der Iondichte eintreten müssen. Bezeichnen wir mit v den Iongehalt pro Kubikzentimeter in Grammäquivalent, so lautet die allgemeine Gleichung:

$$\frac{dv}{dt} = q - \alpha v^2 - \frac{u v E}{d^2 \cdot F}.$$

Wir wollen zunächst den Fall behandeln, daß, nachdem die Spannung längere Zeit Null oder doch wenigstens sehr klein war, plötzlich eine sehr große Spannung angelegt wird, bei der nahezu Sättigungsstrom eintreten muß. Gegen die große Stromstärke ist dann αv^2 zu vernachlässigen. Setzen wir vorübergehend

$$\frac{u E}{d^2 \cdot F} = \beta,$$

dann lautet die obige Gleichung

$$\frac{dv}{dt} + \beta v = q.$$

Dann ist

$$v = \frac{q}{\beta} + C \cdot e^{-\beta t},$$

oder, wenn wir mit $u E/d$ multiplizieren,

$$J = J_m + C' \cdot e^{-\beta t},$$

wo

$$C' = C \cdot \frac{u E}{d}$$

ist. Zur Zeit $t = 0$ ist:

$$J = J_1 = A_0 \cdot \frac{E}{d} = J_m + C',$$

also

$$C' = J_1 - J_m.$$

Mithin ist:

$$J = J_m + (J_1 - J_m) e^{-\beta t}.$$

Da für Äthyläther $A_0 = 14,7 \cdot 10^{-13}$ und bei der Spannung 1440 Volt $A = 2,7 \cdot 10^{-13}$ ist, so ist

$$J_1 = \frac{14,7}{2,7} \cdot J_m = 5,45 \cdot J_m,$$

folglich ist

$$J = J_m (1 + 4,45 \cdot e^{-\beta t});$$

ferner ist

$$\beta = \frac{u E}{d^2 \cdot F} = 19,6.$$

Mithin ist

$$e^{-\beta t} = 0,01,$$

wenn $\beta t = 4,6$, also $t = 0,23$ sec ist. Zur Zeit $t = 0,23$ sec ist also

$$J = J_m (1 + 0,0445).$$

Wenn man nach vorhergehender Stromlosigkeit plötzlich 1440 Volt anschaltet, so ist schon nach Ablauf von $\frac{1}{4}$ sec die Stromstärke nur wenige Prozent größer als der definitive Wert des Sättigungsstromes.

Schalten wir umgekehrt statt einer hohen Spannung plötzlich eine niedrige an, so ist $u v E / d^2 \cdot F$ gegen αv^2 zu vernachlässigen. Wir bekommen dann die Gleichung

$$\frac{dv}{dt} = q - \alpha v^2.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$v = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \cdot \frac{1 - e^{-2\sqrt{q\alpha}t}}{1 + e^{-2\sqrt{q\alpha}t}}.$$

Dabei ist angenommen, daß zur Zeit $t = 0$ v unendlich klein gegen $\sqrt{q/\alpha}$ sei. Bezeichnen wir den definitiven Wert des Stromes mit J_1 , so haben wir

$$J = J_1 \cdot \frac{1 - e^{-2\sqrt{q\alpha}t}}{1 + e^{-2\sqrt{q\alpha}t}}.$$

Für Äthyläther ist der Faktor

$$2\sqrt{q\alpha} = 2\sqrt{47,7 \cdot 0,307} = 7,65.$$

Setzen wir

$$e^{-2\sqrt{q\alpha}t} = 0,01, \text{ d. h. } 2\sqrt{q\alpha}t = 4,6,$$

so ergibt sich $t = 0,6$. Es ist also nach Ablauf der Zeit $t = 0,6$ sec

$$J = J_1 (1 - 0,02).$$

Gehen wir also von einer hohen Spannung plötzlich auf eine sehr kleine herunter, so weicht die Stromstärke im Äthyläther

nach einer halben Sekunde nur noch um wenige Prozent von ihrem endgültigen Werte ab.

Hieraus geht hervor, daß man die bei plötzlicher Änderung der Spannung beobachteten Stromschwankungen (vgl. 136) nicht etwa dadurch erklären kann, daß die Zahl der Ionen erst im Laufe einiger Minuten einen stationären Endwert annehmen kann (wie z. B. Hr. v. Schweidler meint)¹⁾, sondern daß die Ursache dieser Erscheinungen zweifellos in gewissen noch nicht näher bekannten langsamen Vorgängen (z. B. Diffusion von Stoffen aus den Elektroden) zu suchen ist.

Versuche mit Elektroden, die mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen worden sind.

18. Um den Einfluß der von den Elektroden absorbierten Stoffe auf das Leitvermögen des Äthyläthers noch einmal festzustellen, wurde die eine Elektrode mit Wasserstoff und die andere mit Sauerstoff beladen. Der ganze Apparat wurde wie früher sorgfältig gereinigt und unter starkem Erwärmen ausgepumpt; nachdem weiter die Elektroden 6 Stunden lang elektrisch geglüht waren, wurde der Apparat wieder von der Pumpe abgenommen und das Widerstandsgefäß *A* wurde mit Akkumulatorensäure gefüllt. Hierauf wurde längere Zeit so starker Strom hindurchgeleitet, daß an den Elektroden eine lebhafte Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung vor sich ging. Nachdem dann das Widerstandsgefäß mit Kalilauge, Salpetersäure, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther gereinigt war, wurde der Apparat abermals ausgepumpt, wobei wieder kräftig erwärmt wurde, und wie früher mit Äthyläther gefüllt. Es wurden zwei Versuche mit beladenen Elektroden gemacht.

Bei dem ersten Versuch wurden zwei Stromkurven aufgenommen, nachdem der Äthyläther 37 Stunden stromlos gestanden hatte, und zwar einmal, indem der negative Pol der Batterie mit der mit Wasserstoff beladenen Elektrode und der positive Pol mit der mit Sauerstoff beladenen Elektrode verbunden war (Richtung I), das andere Mal bei umgekehrter Schaltung (Richtung II). Die beiden Kurven sind in Fig. 16, Versuch 1, dargestellt. Das zweite Gefäß stand nur 6 Stunden

1) E. v. Schweidler, Wiener Ber. 113. p. 889. 1904.

stromlos. Darauf wurden die in Fig. 16, Versuch 2, dargestellten Kurven aufgenommen.

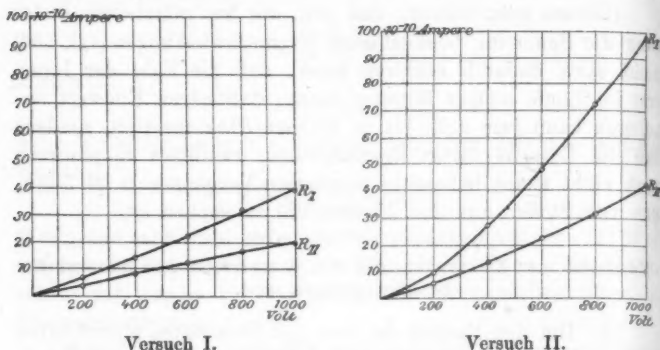


Fig. 16. Stromspannungskurven bei den mit Gasen beladenen Elektroden.

Wie der Anblick der Kurven lehrt, haben beide Versuche ganz ähnliche Resultate ergeben. Die Stromkurven verlaufen ganz ähnlich wie die Kurve Fig. 3, die mit ungereinigten Elektroden erhalten wurde. Auffallend bei diesen Versuchen ist es, daß wir für die Stromstärke bei 200 Volt von vornherein Werte bekommen haben, wie sie sich bei ausgeglühten Elektroden erst ergaben, nachdem viele Tage lang verhältnismäßig starker Strom (bei 1440 Volt) dauernd durch die Flüssigkeit gegangen war, zum Teil sind die Werte sogar noch kleiner. Diese Tatsache scheint mir anzudeuten, daß der Zustand der Elektroden auch ohne Strom auf die Ionisierung der zwischen ihnen liegenden Flüssigkeitsschicht von Einfluß ist. Vielleicht bilden sich durch den Kontakt des Platins mit der Flüssigkeit selbst Ionen, und diese Kontaktwirkung des Platins ist größer, wenn es gut ausgeglüht ist, als wenn es mit Gasen beladen ist. Man könnte vermuten, daß durch eine derartige Wirkung das Niedergehen der Ionisierung, welches durch die Kurve der Fig. 8 dargestellt ist, zum Teil mit bedingt ist. Besonders auffallend ist der große Unterschied der Stromstärken in den beiden entgegengesetzten Stromrichtungen. Bei der Richtung I ist der Wert ungefähr doppelt so groß als bei der Richtung II.

Diese große Verschiedenheit könnte zur Vermutung führen, daß die Kontaktwirkung der mit verschiedenen Stoffen beladenen Elektroden nicht gleichmäßig Ionen von beiden Vorzeichen bildet. Nehmen wir z. B. an, daß in der Flüssigkeitsschicht direkt vor der mit Wasserstoff beladenen Elektrode hauptsächlich negative Ionen gebildet werden (natürlich muß die Elektrode selbst dann eine positive Ladung annehmen), während an der anderen mit Sauerstoff beladenen Elektrode vorwiegend positive Ionen entstehen, so ist bei der Stromrichtung I die Menge der durch die Kontaktwirkung erzeugten Ionen, die für die Stromführung mit in Betracht kommen, größer als bei der Stromrichtung II, und deswegen ist der Leitungswiderstand bei der Richtung I geringer als bei der entgegengesetzten. Ob diese Deutungen in jeder Beziehung richtig sind, kann nur dadurch entschieden werden, daß man Versuche mit verschiedenen Elektrodenabständen anstellt. Aber eines glaube ich mit aller Sicherheit nachgewiesen zu haben, nämlich daß die Beschaffenheit der Platinelektroden für die Form der Stromspannungskurven den Ausschlag gibt.

Nach dem Versuch II wurde auch mit den beladenen Elektroden der Temperaturkoeffizient bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Tabelle VIII.

Volt	$\alpha_{0^{\circ}-12^{\circ}}$	$\alpha_{12^{\circ}-18^{\circ}}$	$\alpha_{18^{\circ}-26^{\circ}}$	$\alpha_{26^{\circ}-34^{\circ}}$
1000	-0,014	-0,034	-0,014	-0,012
800	-0,013	-0,033	-0,017	-0,012
600	-0,022	-0,028	-0,017	-0,012
400	-0,013	-0,019	-0,010	-0,015
200	-0,019	-0,020	-0,006	-0,020

Der Temperaturkoeffizient ist also bei den mit Gasen beladenen wie bei den nicht ausgeglühten Elektroden negativ, während er sich bei ausgeglühten Elektroden positiv ergeben hat.

Resultate.

Das Hauptresultat der vorliegenden Untersuchungen besteht darin, daß ein sehr weitgehender Einfluß der Beschaffenheit der Elektroden auf die Leitfähigkeit des Äthyläthers nachgewiesen ist, wenigstens in dem von mir untersuchten Falle,

wo die Elektroden einen Abstand von nur wenigen Millimetern haben.

1. Wenn die Platinelektroden stark mit Gasen beladen sind, so wächst die Stromstärke stets schneller als nach dem Ohmschen Gesetze zu erwarten wäre. Hohe Spannungen bewirken wahrscheinlich ein Heraustreten von ionenbildenden Stoffen aus den Elektroden. Der Temperaturkoeffizient ist in diesem Falle stets negativ.

2. Bei gut ausgeglühten Elektroden beobachtete man im Äthyläther eine regelmäßige Sättigungsstromkurve. Bei längerem Durchgange des Stromes in einer Richtung sinkt die ganze Stromkurve allmählich immer tiefer und scheint sich schließlich einer niedrigsten Kurve asymptotisch zu nähern. Bei ausgeglühten Elektroden ist der Temperaturkoeffizient positiv.

3. Ein Teil der stromführenden Ionen wird durch die zwischen Elektroden und Flüssigkeit wirkenden Kontaktkräfte geliefert, die im stromlosen Zustand zu der Herstellung elektrischer Doppelschichten führen würden.

Diese Arbeit habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Mie im physikalischen Institut zu Greifswald angefertigt. Ich möchte mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer für seinen wohlmeinenden Rat und freundliche Unterstützung, die er mir stets hat zuteil werden lassen, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 7. Februar 1909.)

9. *Funkenspannungen zwischen Kugelelektroden;*
Bemerkungen
zu den Angaben von Hrn. C. Müller;
von Max Toepler.

Die Besprechung, welche Hr. Carl Müller in seiner Arbeit ¹⁾ „Messung hoher Spannungen usw.“ an seine Bestimmung von Funkenspannungen zwischen Kugelelektroden knüpft, bedarf in zwei Punkten einer wesentlichen Berichtigung.

1. Es bezeichne f die Schlagweite (in cm), d den Kugeldurchmesser (in cm), dann gilt, wie ich nachgewiesen habe ²⁾, folgende *allgemeine* Beziehung: Betrachtet man die Funkenspannung (genauer Anfangsspannung) als Funktion von $f:d$ und drückt für jede Kugelgröße d die Funkenspannung in Teilen derjenigen für $f:d = 1$ aus, so ist der Verlauf der so erhaltenen relativen Funkenspannungen unabhängig von der Kugelgröße d . Dieser Satz ließe sich kurz vielleicht auch so aussprechen: In ähnlichen Feldern gelten ähnliche Anfangsspannungen (Funkenspannungen).

Zum Nachweise mögen die Zusammenstellungen in Tab. 1 und 2 dienen (vgl. auch l. c.).

Tab. 1 gilt für den Fall, daß eine isolierte Kugelelektrode einer zweiten geerdeten, beide *frei* im Raume *fern* von Stützen und dergleichen gegenübersteht. (Diese Wertefolge sei mit X_1 bezeichnet.)

Tab. 2 gibt die Messungen für den Fall, daß auf den beiden freistehenden Elektroden das Potential stets entgegengesetzt gleich ist (Wertefolge sei Ψ_1 genannt).

1) C. Müller, Ann. d. Phys. 28. p. 585. 1909.

2) M. Toepler, Elektrotechn. Zeitschr. p. 998. 1907.

Tabelle 1.
Beobachtete Werte von X_1 .

Beobachter: d in cm:	Baillie ¹⁾		Bichat ²⁾		Paschen ³⁾		Freyberg ⁴⁾			Heydweiller ⁵⁾			C. Müller	
	0,1	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	2,0	5,0
$f: d = 0,1$	—	0,19	0,19	—	—	—	0,18	0,18	0,19	—	—	0,18	—	0,21
0,2	—	0,32	0,32	0,31	0,33	0,37	0,37	0,32	0,32	—	0,32	0,32	—	0,37
0,3	—	0,45	0,45	—	—	0,45	0,45	0,44	0,44	—	—	0,45	—	0,53
0,4	—	0,55	0,56	0,53	0,57	0,54	0,55	0,55	0,55	0,54	0,53	0,58	—	0,67
0,5	0,60	0,66	0,66	—	—	0,65	0,65	0,65	0,65	—	—	0,69	0,71	0,78
0,6	—	0,79	0,77	0,72	0,74	0,75	0,74	0,74	0,74	—	0,74	0,79	0,80	0,85
0,7	—	0,87	—	—	—	0,82	—	—	—	—	—	—	—	0,90
0,8	—	0,93	0,90	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	—	0,89	0,90	—	—	0,94
0,9	—	0,97	—	—	—	0,98	—	—	—	—	—	—	—	0,97
1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,2	—	—	1,08	1,09	1,10	—	—	—	—	1,12	—	1,07	1,05	1,04
1,5	—	—	1,16	—	—	—	—	—	—	—	1,17	—	1,10	—
2,0	1,36	—	1,24	1,27	1,29	—	—	—	—	1,32	1,27	—	1,16	1,10
3,0	1,50	—	—	1,42	1,53	—	—	—	—	1,45	—	—	—	1,13
4,0	1,61	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52	—	—	1,24	—
5,0	1,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) J. B. Baillie, Ann. chim. et phys. (5) 25. p. 486. 1882.

2) E. A. Bichat, Journ. de Phys. (2) 5. p. 457. 1886.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

4) J. Freyberg, Wied. Ann. 38. p. 250. 1889.

5) A. Heydweiller, Wied. Ann. 44. p. 518. 1892.

Tabelle 2.
Beobachtete Werte von ψ_1 .

Tabelle 2.
Beobachtete Werte von ψ_1 .

Beobachter:	Steinmetz ¹⁾			Jona ²⁾		Voege ³⁾			Algermissen ⁴⁾			Toepler ⁵⁾
d in cm:	1,27	2,54	5,08	2,0	1,0	2,0	1,0	0,5	1,0	2,0	5,0	1,5 bis 10
$f : d = 0,1$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	—	—	0,32	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—
0,3	—	—	0,44	0,42	—	—	—	—	—	—	0,43	—
0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,54	0,53
0,5	0,65	0,60	0,65	0,67	—	—	—	0,64	—	0,64	0,65	—
0,6	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	0,72	0,75	0,75
0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,79	0,83	—
0,8	—	—	—	—	—	—	—	0,89	0,89	0,87	0,91	0,89
0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,94	0,94	—
1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,2	—	—	—	1,11	—	—	—	—	—	—	—	1,11
1,5	—	1,22	1,19	1,27	1,27	1,25	1,20	1,20	1,20	—	—	1,23
2,0	1,42	—	1,32	1,49	1,30	1,39	1,30	1,41	1,30	1,86	—	1,37
3,0	1,60	1,56	1,45	1,80	1,49	1,53	1,51	1,61	1,51	1,58	—	1,59
4,0	1,75	1,75	—	2,00	1,58	1,67	1,59	1,72	1,59	—	—	1,74
5,0	1,97	1,86	—	2,20	1,62	1,77	1,72	1,79	1,72	—	—	1,84

1) C. P. Steinmetz, Transactions of the American Institute of Electrical Engineers 15. p. 281.

2) E. Jona, vgl. Uppenborns Kalender für Elektrotechniker 1907. p. 201.

3) E. Voege, Ann. d. Phys. 14. p. 565. 1904.

4) J. Algermissen, Ann. d. Phys. 19. p. 1007, 1906.

5) M. Toepler, Ann. d. Phys. 10. p. 745. 1903.

Neben die Tab. 1 sind nun noch die nach den Messungen von Hrn. C. Müller berechneten Wertefolgen der relativen Funkenspannungen gestellt. — Diese stehen in jeder Hinsicht isoliert; sie sind *untereinander* stark verschieden und weichen beide von *allen übrigen* Wertefolgen stark ab.

Die C. Müllerschen Funkenspannungswerte stehen also, wie man sieht, zu dem eingangs ausgesprochenen *Grundgesetze* für Funkenspannung zwischen zwei *freistehenden* Kugeln in scharfem Gegensatze. Die Darstellung von Hrn. C. Müller als ob seine Messungen nur von denen von Algermessen und mir stark abwichen, aber mit denen der übrigen Beobachter übereinstimmen, entspricht also, wenn allgemeine Gesichtspunkte berücksichtigt werden, nicht den Tatsachen.

2. Es seien die Wertefolgen von Hrn. C. Müller einer Untersuchung nach dem Grunde ihres abweichenden Verhaltens unterworfen.¹⁾

Hr. C. Müller gibt in Fig. 9 seiner Arbeit und im Texte genaue Angaben der Versuchsanordnung. Die Kugelelektroden befinden sich hier mitten zwischen drei Metallstäben, welche in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks von 45 cm Seitenlänge stehen. Hiernach laufen im Abstände von nur 26 cm (!) von der Achse des Entladungsraumes (Funkenstrecke) symmetrisch verteilt drei Metallstützen parallel zur Achse. Die eine Kugelelektrode ist geerdet; nach allem dürfte das Potential auf den Stützen auch von Null nicht sehr verschieden gewesen sein.

Betrachten wir das Feld zwischen den Kugeln *unter Rücksichtnahme auf die Stützen*:

für kleine Schlagweiten haben die Stützen wenig Einfluß, das Feld ist von dem zwischen *freistehenden* Kugeln, von denen die eine geerdet ist, nicht sehr verschieden,

für größere Schlagweite wird das Feld dem zwischen einer isolierten Kugel und einer ebenen, geerdeten Platte ähneln,

1) Die Funkenspannungen von Hrn. E. Voigt weichen gleichfalls, wenn auch nicht so stark wie die Müllerschen, von den übrigen ab; den Grund hierfür vermag ich nicht anzugeben.

für große Schlagweite dem zwischen einer isolierten Kugel und geerdeter, ihr gegenüberstehenden Hohlkugelschale entsprechen,

für sehr großen Elektrodenabstand ist es schließlich so, als ob die isolierte Elektrode allein zwischen den drei Stützen, also in einem *zylinderartigen* geerdeten Gefäße steht.

Für die beiden zuerst angegebenen Fälle kennen wir umfassend die Anfangsspannungen (Funkenspannungen).¹⁾

	Anfangsspannung für $d=2$ cm			Anfangsspannung für $d=5$ cm		
	Kugel-Kugel	Kugel-Platte	Messungen von C. Müller	Kugel-Kugel	Kugel-Platte	Messungen von C. Müller
$f:d = 0,2$	14,9	13,2	—	32,9	29,2	31,39
0,4	26,4	21,2	—	58,3	46,7	56,00
0,5	31,2	24,0	30,24	68,8	52,9	65,18
0,6	35,3	26,3	33,80	77,9	57,9	71,20
0,8	42,4	29,7	—	93,5	65,4	78,60
1,0	47,9	32,6	42,32	105,6	72,0	83,80
1,5	57,5	38,6	46,71	126,7	85,0	—
2,0	63,3	43,2	49,10	139,6	95,3	91,93
3,0	70,0	50,3	—	154,4	110,8	94,70
4,0	73,5	55,3	52,40	162,0	121,9	—
∞	84,76	84,76	—	186,9	186,9	—

Der Stützeinfluß muß sich nach dem Gesagten allgemein in folgender Weise geltend machen. Die Wertefolgen von Hrn. C. Müller werden bei kleinen Schlagweiten zwischen denen für Kugel-Kugel und Kugel-Platte liegen, mit wachsender Schlagweite sich den letztgenannten nähern, ihnen gleich werden und schließlich über sie nach der von Kugel-Kugel abgewandten Seite hinausgehen — dies ist in der Tat der Fall.

1) Die Werte Kugel-Kugel sind berechnet nach der Formel

$$5,42 \cdot d \left(3 + \frac{2}{\sqrt{d}} \right) \cdot X_1.$$

Die Werte Kugel-Platte nach einer ähnlichen Formel. Vgl. Elektrotechn. Zeitschr. I. c.

Ferner ließe sich eingehender noch folgendes anführen. Da der Stützenabstand konstant ist, sind die Felder für 5 cm-Kugeln und für 2 cm-Kugeln nicht ähnlich, die auf $f:d = 1$ bezogenen Wertefolgen müssen also für 5 cm-Kugeln und für 2 cm-Kugeln *verschieden* sein. Auch dies gilt, wie schon eingangs bei Tab. 1 hervorgehoben. Auch die Art dieser Verschiedenheit ist charakteristisch und unter dem hier vertretenen Gesichtspunkte vorherzusagen.

Schließlich ist auch die obere Grenze, denen sich die Kurven von Hrn. C. Müller für große Schlagweite nähern, abzuschätzen. Genau genommen wird der Verlauf von Anfangsspannungen gemessen, d. h. derjenigen Spannung, bei der zuerst leuchtende Entladung irgendwelcher Art ausbricht. Daß bei kleinen Elektrodenabständen speziell Funken sich bilden und wohin diese ihren Weg nehmen, ist eine unwesentliche Begleiterscheinung. Bei Vergrößerung des Abstandes der Kugeln wächst die Anfangsspannung *stetig weiter*, auch wenn keine *Funken* mehr gebildet werden. Bei Anwesenheit der drei parallelen Stützen wird die Anfangsspannung an der isolierten Elektrode sich schließlich demjenigen *konstanten* Werte nähern, welchen eine einzige isolierte Kugel zwischen den drei parallelen geerdeten Stützen zeigt. Denke man sich nun irgend eine der Flächen zwischen zwei Stützen metallisch, so wird hierdurch das Feld, falls der Abstand dieser Ebenen von der Kugel *groß* ist, nicht allzusehr deformiert. Dieser Abstand beträgt bei der 2 cm-Kugel 12 cm, für die 5 cm-Kugel 10,5 cm. Die Grenzwerte der Funkspannungskurven von C. Müller werden also in roher Annäherung:

für 2 cm-Kugeln gleich der Anfangsspannung Kugel-Platte für $f:d = 6$, d. h. gleich 61,7 Kilovolt,

für 5 cm-Kugeln gleich der Anfangsspannung Kugel-Platte für $f:d = 2,1$ d. h. gleich 96 Kv. zu erwarten sein. Die Müllerschen Kurven entsprechen hinreichend diesen Erwartungen.

Wenn Hr. C. Müller am Schlusse von seinen Messungen sagt: „daß die hier gegebenen Kugelkurven das richtige Schlagweitenbild für symmetrische Anordnung und einseitige Erdung geben, trotzdem sie von den bisherigen Resultaten sehr ab-

weichen“, so ist dies unzutreffend und irreführend. Hr. C. Müller behandelt einen ganz speziellen, wenn auch interessanten Fall eingebauter Elektroden, mit einem dem Falle individuellen Verlaufe der Funkenspannungen.

Diese Feststellung halte ich für wesentlich, damit nicht die Müllerschen Zahlen einer weiteren Entwicklung unserer Kenntnis der Anfangsspannungen (Funkenspannungen) zwischen freistehenden Elektroden im Wege stehen.

Dresden, den 16. März 1909.

(Eingegangen 20. März 1909.)

**10. Die piezoelektrische Erregung
von Rohrzucker;
von William Frank Holman.**

(Gekürzte Göttinger Dissertation.)

(Hierzu Taf. I, Figg. 1—10 u. Taf. II, Figg. 11—19.)

Die allgemeine Theorie der Piezo- und Pyroelektrizität ist im Jahre 1890 von Hrn. W. Voigt¹⁾ gegeben worden. Bestimmungen der piezoelektrischen Konstanten von Quarz und Turmalin haben die Herren Riecke und Voigt²⁾ durchgeführt. Die Konstanten von Natriumchlorat, Quarz und Seignettesalz sind von Pockels³⁾, die von (dem monoklinen Kristall) Rechtsweinsäure sind von Tamaru⁴⁾ gemessen worden.

Die folgende Untersuchung über den hemimorphen, monoklinen Kristall Rohrzucker wurde auf Anregung von Hrn. Voigt unternommen. Für solch einen Kristall sind acht Konstanten charakteristisch. Der Zweck dieser Arbeit ist, diese Konstanten zu bestimmen und die daraus folgenden Gesetze der piezoelektrischen Erregung für Rohrzucker allgemein zu diskutieren.

1. Bei hemimorphen monoklinen Kristallen ist als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Symmetrieachse vorhanden. Legt man die *Z*-Achse in diese Symmetrieachse, die positive *Z*-Richtung von dem antilogen nach dem analogen Pol hin, und bezeichnet in gewohnter Weise die Komponenten der elastischen Drucke nach den Koordinatenachsen durch X_x, \dots, X_z , so gilt bei solch einem Kristall für die Komponenten *A, B, C*

1) W. Voigt, Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 36. 1890.

2) E. Riecke und W. Voigt, Wied. Ann. 45. 1892.

3) F. Pockels, Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 39.

4) T. Tamaru, Physik. Zeitschr. 6. 1905.

des erregten elektrischen Momentes M nach der Voigtschen Theorie:

$$A = \dots d_{14} Y_x + d_{15} Z_x \dots,$$

$$B = \dots d_{24} Y_x + d_{25} Z_x \dots,$$

$$C = d_{31} X_x + d_{32} Y_y + d_{33} Z_z \dots + d_{36} X_y.$$

Die Parameter d_{hk} nennt Voigt die *piezoelektrischen Moduln*.

Wenn in dem Kristall ein gleichmäßiger Druck D , in einer Richtung mit den Richtungskosinus $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, wirkt, und wenn die Spannung senkrecht dazu gleich Null ist, so gilt

$$X_x = -D \alpha_1^2, \quad Y_y = -D \alpha_2^2 \dots X_y = -D \alpha_1 \alpha_2,$$

und somit

$$(1) \begin{cases} A = -D \{ \dots d_{14} \alpha_2 \alpha_3 + d_{15} \alpha_3 \alpha_1 \dots \}, \\ B = -D \{ \dots d_{24} \alpha_2 \alpha_3 + d_{25} \alpha_3 \alpha_1 \dots \}, \\ C = -D \{ d_{31} \alpha_1^2 + d_{32} \alpha_2^2 + d_{33} \alpha_3^2 \dots + d_{36} \alpha_1 \alpha_2 \}. \end{cases}$$

Das Moment in einer Richtung ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) ist

$$(2) \begin{cases} M_\beta = -D \{ (d_{14} \alpha_2 \alpha_3 + d_{15} \alpha_3 \alpha_1) \beta_1 + (d_{24} \alpha_2 \alpha_3 + d_{25} \alpha_3 \alpha_1) \beta_2 \\ \quad + (d_{31} \alpha_1^2 + d_{32} \alpha_2^2 + d_{33} \alpha_3^2 + d_{36} \alpha_1 \alpha_2) \beta_3 \}. \end{cases}$$

Für das weitere legen wir die noch willkürliche X -Achse normal zu der Spaltfläche, welche die Kristallographen mit a bezeichnen.

Die Beobachtungen werden gewöhnlich mit rechtwinkligen Parallelepipeden angestellt, die aus den Kristallen in verschiedenen Orientierungen geschliffen sind. Bei der Anwendung von 4 verschiedenen orientierten Parallelepipeden lassen die sämtlichen Konstanten sich folgendermaßen bestimmen.

Wir bezeichnen die Flächennormalen mit ξ, η und ζ , das Moment normal zu dieser Fläche mit Ξ, H und Z . Die Druckrichtung fällt mit einer der Flächennormalen zusammen und mag durch einen Index angedeutet werden. Wir bezeichnen demgemäß die der Beobachtung unterworfenen Momente mit $\Xi_\xi, \Xi_\eta, \dots Z_\zeta$.

I. Bei einem Parallelepipiped mit den in Klammern beigefügten Richtungskosinus der Flächennormalen

$$\xi(1, 0, 0), \quad \eta(0, 1, 0), \quad \zeta(0, 0, 1)$$

nehmen die Momente folgende Werte an:

$$\Xi_{\xi} = \Xi_{\eta} = \Xi_{\zeta} = 0, \quad H_{\xi} = H_{\eta} = H_{\zeta} = 0;$$

$$Z_{\xi} = -D d_{31}, \quad Z_{\eta} = -D d_{32}, \quad Z_{\zeta} = -D d_{33}.$$

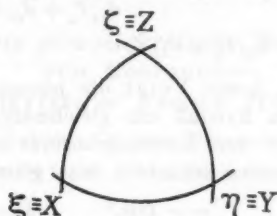


Fig. 1.

Fig. 1 gibt die Richtungen der Flächennormalen.

II. Bei einem Parallelepiped mit den Richtungen der Flächennormalen:

$$\xi(1, 0, 0), \quad \eta\left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right), \quad \zeta\left(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$

gilt ähnlich:

$$\Xi_{\xi} = 0, \quad \Xi_{\eta} = -D \frac{1}{2} d_{14}, \quad \Xi_{\zeta} = +D \frac{1}{2} d_{14};$$

$$H_{\xi} = -D \frac{1}{\sqrt{2}} d_{31}, \quad H_{\eta} = -D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} + d_{24}),$$

$$H_{\zeta} = -D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} - d_{24});$$

$$Z_{\xi} = -D \frac{1}{\sqrt{2}} d_{31},$$

$$Z_{\eta} = -D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} - d_{24}),$$

$$Z_{\zeta} = -D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} + d_{24}).$$

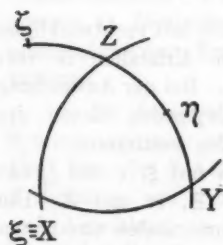


Fig. 2.

Fig. 2 gibt die Richtungen der Flächennormalen. Hier ist in unserem Falle H mit Z , Ξ mit $-\Xi$ gleichwertig.

III. Bei einem Parallelepiped mit den Richtungen der Flächennormalen

$$\xi\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right), \quad \eta(0, 1, 0), \quad \zeta\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$

gilt:

$$\Xi_{\xi} = + D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} + d_{15}), \quad \Xi_{\eta} = + D \frac{1}{\sqrt{2}} d_{32},$$

$$\Xi_{\zeta} = + D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} - d_{15});$$

$$H_{\xi} = + D \frac{1}{2} d_{25}, \quad H_{\eta} = 0, \quad H_{\zeta} = - D \frac{1}{2} d_{25};$$

$$Z_{\xi} = - D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} - d_{15}),$$

$$Z_{\eta} = - D \frac{1}{\sqrt{2}} d_{32},$$

$$Z_{\zeta} = - D \frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} + d_{15}).$$

Fig. 3 gibt die Richtungen der Flächennormalen. Hier ist Z mit $-\Xi$, H mit $-H$ gleichwertig. Aber, da die Drucke zweiseitig sind, so ist bei einer Vertauschung dieser Richtungen zugleich ζ mit ξ zu vertauschen und $+\eta$ beizubehalten.

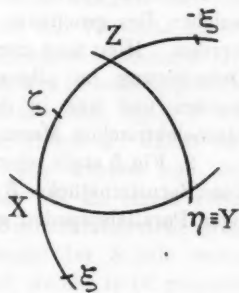


Fig. 3.

IV. Bei einem Parallelepiped mit den Richtungen der Flächennormalen

$$\xi \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad \eta \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad \zeta (0, 0, 1)$$

gilt:

$$\Xi_{\xi} = \Xi_{\eta} = \Xi_{\zeta} = 0,$$

$$H_{\xi} = H_{\eta} = H_{\zeta} = 0;$$

$$Z_{\xi} = - D \frac{1}{2} (d_{31} + d_{32} + d_{30}),$$

$$Z_{\eta} = - D \frac{1}{2} (d_{31} + d_{32} - d_{30}),$$

$$Z_{\zeta} = - D d_{33}.$$

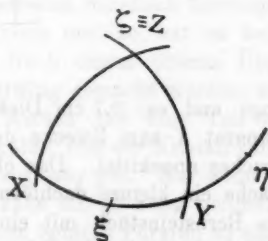


Fig. 4.

Fig. 4 gibt die Richtungen der Flächennormalen.

Es können zwei Arten von Orientierungsfehlern vorkommen: erstens, daß die Flächen nicht senkrecht zueinander sind, und zweitens, daß sie, obwohl senkrecht zueinander, gegen die

Achsen des Kristalles falsch geneigt sind. Die erste Art von Fehlern habe ich vermieden, indem ich nach einer genauen Messung der Flächenwinkel nur solche Präparate benutzt habe, deren Flächen bis auf $1/2^\circ$ zueinander senkrecht waren. Die zweite Art von Fehlern kann einen großen Einfluß haben, weil in einigen Fällen die Momente sehr schnell mit der Richtung variieren. Darum habe ich die zweite Fehlerart ausführlich in Betracht ziehen müssen. Bezüglich der Methode, nach welcher dies geschehen ist, muß auf die Dissertation verwiesen werden. Hier mag nur bemerkt werden, daß die Fehler der Orientierung im allgemeinen auf optischen Wege bestimmt wurden und nur in den Fällen, wo dies nicht anging, die piezoelektrischen Messungen selbst herangezogen sind.

2. Fig. 5 stellt schematisch die Anordnung der Versuche dar. Die Bernsteinstücke *BB* waren in der Form von rechtwinkligen Parallelepipeden geschliffen mit ungefähr 1,5 cm Kanten-

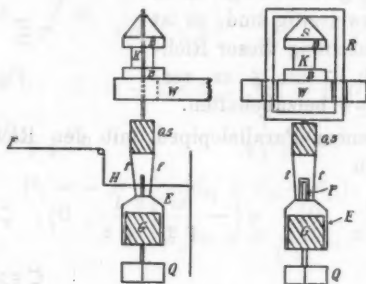


Fig. 5.

länge und ca. 0,7 cm Dicke. Diese waren an das Kristallpräparat *K* zum Zwecke der Isolation und Ausgleichung des Druckes angekittet. Das obere Bernsteinstück trug auf einer Fläche ein kleines dachförmiges Stahlstück *s*. Dieses war an das Bernsteinstück mit einer dünnen Schicht von Siegellack angekittet, so daß die Schneide (Schneidenlänge 1,5 mm) gerade über die Mitte des Bernsteinstückes kam. Das Kristallpräparat *K* war mittels geschmolzenen Paraffins zwischen den beiden Bernsteinstücken festgekittet.

Nachdem das Kristallpräparat und die Bernsteinstücke

zusammengekittet waren, wurde das ganze System auf einen Wandtisch *w* gestellt. Auf die Schneide *s* war ein kleiner rechtwinkliger Rahmen *R* gehängt, so daß der markierte Mittelpunkt des Rahmens gerade über den Mittelpunkt der Schneide kam. Im Mittelpunkt der unteren Seite des Rahmenrandes war das den Druck ausübende Gewicht aufgehängt. Das Gewicht war in zwei Teile geteilt. Ein Teil von 0,5 kg (in der Figur durch 0,5 bezeichnet) war mit dem Rahmen fest verbunden, um einen konstanten Druck auf das Präparat auszuüben. An den unteren Teil dieses konstant bleibenden Gewichtes war eine eiserne Wagschale *E* für das Belastungsgewicht mit Bindfäden *ff* festgebunden. Durch einen Spalt *P* am Bügel der Wagschale ging ein kleiner Hebel *H*, durch den man die Schale hochheben konnte. Ich konnte nun den Kristall entlasten oder belasten, indem ich an einem Bindfaden *F*, der von dem Hebel zu der Beobachtungsstelle ging, zog, oder ihn losließ. An der Unterseite der Schale waren zwei gekreuzte Blechstreifen *Q* angelötet, welche in Öl getaucht waren. Durch diese Einrichtung ließ sich das Schwingen des Gewichtes fast ganz vermeiden. Das wirkende Gewicht, d. h. das Gewicht der Schale mit dem darauf gelegten Gewicht *G* unter Abzug des Auftriebes des Öles, betrug — mit einer Ausnahme — 1,4 kg. Bei Messung der ausnahmsweise großen Konstante d_{33} war das Gewicht nur 0,4 kg.

Um die Oberflächenleitung des Kristalles zu vermeiden, wurde derselbe mit in Aceton aufgelöstem Schellack überzogen. Das Aceton verdunstet augenblicklich und so hat es keine Wirkung auf die Kristallfläche. Nach einem öfteren Überstreichen — dieses muß sehr sorgfältig gemacht werden, weil bei dem schnell verdunstenden Aceton der eine Teil des Kristalles sich leicht so schnell abkühlt, daß der Kristall sofort springt — war die Isolation meistens sehr gut. Nur wenn die Luft ausnahmsweise feucht war, habe ich es nötig gefunden, die Präparate mit einer sehr dünnen Schicht Paraffin zu überziehen, um gute Isolation zu bekommen. In diesen Fällen war der Kristall nicht mit geschmolzenem Paraffin an die Bernsteinstücke gekittet, sondern das Paraffin war durch vorsichtiges Erwärmen des Kristalles beinahe zum Schmelzen gebracht. Es wurden nun die Bernsteinstücke stark auf den

Kristall gedrückt, so daß man sicher war, eine normale Verbindung zwischen beiden zu haben.

Die Flächen, auf welchen die Ladungen untersucht werden sollten, wurden mit Stanniol belegt. Wenn diese Flächen dieselben waren wie die Druckflächen — wie z. B. bei der Bestimmung von d_{33} —, so genügte es, ein Stück Stanniol an jede Fläche zwischen den Kristall und der Bernsteinplatte zu bringen. Wenn aber die belegten Flächen nicht die Druckflächen, sondern die Seitenflächen waren, dann habe ich 5—6 Schichten von Stanniol an jede Fläche gebracht. Diese Stanniolschichten wurden auf den Kristallflächen mittels einer kleinen kreisförmigen Messingfeder festgehalten, und die Feder dabei mittels zweier

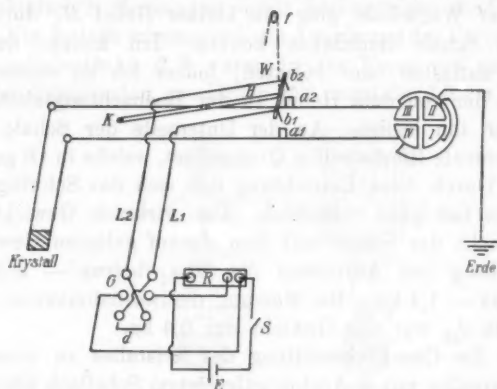


Fig. 6.

Bernsteinplättchen von dem Stanniol isoliert. Mehrere Schichten des Stanniols wurden benutzt, um sicher zu sein, daß man einen guten Kontakt an der Kristallfläche hatte. Ich habe untersucht, ob diese kleine Feder irgend einen Einfluß auf die Messungen hat. Bei dem Gebrauch von verschiedenen Federn habe ich aber bei derselben Ankitung des Bernsteins immer gefunden, daß meine Beobachtungen sehr genau übereinstimmen.

Fig. 6 zeigt schematisch die Anordnung der ganzen Aufstellung. Man ersieht, daß die Quadranten I und III ständig geerdet waren. Mit III bzw. I war die eine Stanniolbelegung

des Kristalles verbunden, also ebenfalls geerdet, mit II und IV die andere Belegung. Um das Elektrometer zu entladen, wie auch zur Bestimmung seiner Empfindlichkeit, diente die Wippe W folgendermaßen: a_1 und a_2 sind Quecksilbernäpfe, die an die Zuleitungen des Elektrometers gelötet waren. b_1 und b_2 sind die beiden Enden der Leiter L_1 und L_2 , welche nach dem an der Beobachtungsstelle sich befindlichen Kommutator G laufen. H ist ein Hartgummihebel, drehbar um K , welcher die beiden Enden b_1 und b_2 trägt. Mittels eines Bindfadens f konnte ich von der Beobachtungsstelle aus den Hebel hochheben oder hinunterlassen. Wenn der Hebel unten war, tauchte b_1 in a_1 und b_2 in a_2 , und dann, wenn der Kommutator G mittels eines kleinen Drahtes d kurzgeschlossen war, waren die Quadranten II und IV mit III und I in Verbindung und daher abgeleitet. Wenn der Kommutator nicht kurzgeschlossen war, und der Hebel ebenfalls unten, konnte man das Standardelement E und den Widerstand R in Verbindung mit dem Elektrometer bringen und mittels des Einschalters S und auf diese Weise die Empfindlichkeit des Elektrometers messen. Dagegen wenn der Hebel hochgezogen war, waren der Kommutator C und die Verbindungen dazu ausgeschaltet und auch die Quadranten II und IV von den anderen ganz isoliert.

Alle Verbindungen, auch die der Zuleitungen und der Stanniolbelegungen waren gelötet, die Zuleitungen vom Kristall zum Elektrometer auf Bernstein montiert und das ganze System in einer Hülle von geerdetem Stanniol eingeschlossen.

3. Das Elektrometer war eines nach der Konstruktion von Dolezalek. Die Nadel war an einem Quarzfaden aufgehängt und wurde von unten her auf 40 Volt geladen. Bei dieser Ladung erwies sich die Isolation des Elektrometers als sehr befriedigend.

Dagegen trat der Übelstand ein, daß die Schwingungen der Nadel aperiodisch gedämpft waren, die Beobachtung von Umkehrpunkten also nicht angängig war. Man kann nun, wie z. B. Hr. Riecke¹⁾ theoretisch gezeigt hat, zwar auch bei

1) E. Riecke, Abhandl. d. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 30. 1884.

aperiodischen Schwingungen strenge Schlüsse ziehen. Indessen war die bei meinen Beobachtungen überhaupt erreichbare Genauigkeit (wohl hauptsächlich infolge der unvermeidlichen Inhomogenität des Materiales und der Schwierigkeit der Herstellung homogener Drucke) so gering, daß die folgende ziemlich rohe Annäherungsmethode genügte.

Zuerst wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers gemessen, dann, nachdem die Quadranten zur Erde abgeleitet waren, wurde der Kurzschluß geöffnet und nach einer Minute die Stellung der Nadel beobachtet. Dies gab eine Nullstellung. Sofort darauf wurde der Kristall belastet. Nach einer Minute wurde die Stellung der Nadel wieder beobachtet. Die Stellung nach dieser Minute würde den Ausschlag, welcher durch die Belastung des Kristalles hervorgerufen war, plus oder minus einer allmählichen Wanderung der Nadel, einerseits wegen unvollständiger Isolation, andererseits wegen kleiner Temperaturänderungen des Zimmers — d. h. wegen des pyroelektrischen Effektes — geben. Nach 30 Sekunden habe ich die Nadelstellung wieder abgelesen und nach wieder 30 Sekunden noch einmal. Dann habe ich die Quadranten abgeleitet, den Kurzschluß geöffnet und nach einer Minute die Nullstellung abgelesen. Bei der Entlastung verfuhr ich genau wie in dem Fall, daß der Kristall belastet wurde. So habe ich eine Reihe von zwei bis drei Entlastungs- und Belastungsausschlägen abgelesen. Dann, um den Einfluß zu eliminieren, den etwa eine Abweichung der Unterlage von der Horizontalen gab, habe ich sogleich nach den obigen Beobachtungen den Kristall mit den angekitteten Teilen um 180° um die Vertikale gedreht und dieselben Beobachtungen wiederholt. Sofort danach wurde erneut die Empfindlichkeit des Elektrometers bestimmt.

Um die obengenannten störenden Einflüsse zu eliminieren und somit um den wahren Piezoausschlag zu bekommen, habe ich angenommen, daß diese Wanderung der Nadel direkt proportional mit der Zeit war und dann durch graphische Extrapolation den wahren Piezoausschlag gefunden. In ähnlicher Weise bin ich bei jeder Entlastung und Belastung des Kristalles verfahren und habe schließlich den Mittelwert der so gefundenen Ausschläge genommen. Ein vollständiges Protokoll einer Beobachtungsreihe findet sich in der Dissertation.

Die Kapazität des Elektrometers mit Zuleitern wurde durch den Gebrauch des Turmalinpräparates *A*, das von E. Riecke und W. Voigt¹⁾ benutzt war, bestimmt. Es ist nämlich für Turmalin $d_{33} = -5,71 \times 10^{-8}$ in C.G.S.-Einheiten.

Für die durch einen gleichmäßigen normalen Druck parallel der Hauptachse auf den Endflächen normal zur Achse hervorgerufene Ladung E gilt

$$E = d_{33} \cdot P,$$

wo P der Druck in absoluten Einheiten ist. Bei meinem Versuch war das Gewicht 1,4 kg. Also $E = 0,0734$ in absoluten Einheiten.

Bei dem Gebrauch der obigen Beobachtungsmethode erhielt ich für das Gewicht 1,4 kg einen Ausschlag von 29,59 cm und für 0,1019 Volt erhielt ich 3,55 cm Ausschlag. Nun ist

$$2E = (C_{11} - C_{12})(V_1 - V_2)^2,$$

wo $(C_{11} - C_{12}) = C$ die Kapazität des Elektrometers mit Zuleitern bedeutet. $(V_1 - V_2)$ ist die Potentialdifferenz, die einen Ausschlag von 1 mm hervorruft. In C.G.S.-Einheiten ist 1 Volt $= 0,332 \times 10^{-2}$. Demnach ist die Kapazität des Elektrometers mit Zuleitern 55,7 cm.

4. Es sind von Orientierung I drei, von II drei, von III zwei und von IV ein Präparat beobachtet. Die nachstehend angegebenen, mit ihnen erhaltenen Zahlen sind noch nicht wegen der Orientierungsfehler korrigiert, die bei gewissen, insbesondere sehr kleinen Parameterwerten großen Einfluß gewinnen können. Die Momente sind in C.G.S.-Einheiten pro 1 kg pro qcm angegeben. Die Präparate I lieferten:

	I a	I b	I c
$Z_z = -d_{31} =$	-0,0222	-0,0218	-0,0236
$Z_\eta = -d_{33} =$		-0,0415	
$Z_\zeta = -d_{33} =$	+0,0998	+0,1012	

Für die Bestimmung von Z_η sind nicht alle Präparate zur Benutzung gekommen. Bei I a hatten die Flächen senk-

1) E. Riecke u. W. Voigt, l. c.

2) W. Voigt, Nachr. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen. Math.-physik. Klasse. 1905.

recht zu η kleine Löcher, so daß man die Größe dieser gedrückten Flächen nicht sicher bestimmen konnte. Das Präparat I c ist nach den ersten Messungen gesprungen. Den oben angegebenen Wert für Z_η bei I b habe ich aber bei sorgfältiger Wiederholung immer sehr genau wiederbekommen.

Mit den Präparaten II erhielt ich

	II a	II b	II c
$H_z = -\frac{1}{\sqrt{2}} d_{31} = -0,0134$		- 0,0203	
$Z_z = -\frac{1}{\sqrt{2}} d_{31} = -0,0161$		- 0,0197	
$\Xi_\eta = -\frac{1}{2} d_{14} = -0,0040$			- 0,0040
$\Xi_z = +\frac{1}{2} d_{14} = -0,0072$			- 0,0062

	II a	II b
$H_\eta = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} + d_{24}) = +0,0452$		+ 0,0479
$Z_z = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} + d_{24}) = +0,0447$		+ 0,0414
$Z_\eta = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} - d_{24}) = -0,0049$		
$H_z = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{32} + d_{33} - d_{24}) = -0,0051$		

Mit den Präparaten III ergab sich

	III a	III b
$Z_z = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} + d_{15}) = +0,0695$		+ 0,0710
$\Xi_z = +\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} + d_{15}) = -0,0715$		- 0,0680
$H_z = -\frac{1}{2} d_{25} = -0,0192$		- 0,0140
$H_z = +\frac{1}{2} d_{25} = +0,0219$		+ 0,0194
$\Xi_z = +\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} - d_{15}) = +0,0149$		+ 0,0140
$Z_z = -\frac{1}{2\sqrt{2}} (d_{31} + d_{33} - d_{15}) = -0,0172$		- 0,0131
$\Xi_\eta = +\frac{1}{\sqrt{2}} d_{32} = +0,0319$		+ 0,0297
$Z_\eta = -\frac{1}{\sqrt{2}} d_{32} = -0,0254$		- 0,0270

Mit dem Präparat IV erhielt ich

$$Z_z = -\frac{1}{2}(d_{31} + d_{33} + d_{36}) = -0,0177$$

$$Z_z = -\frac{1}{2}(d_{31} + d_{33} - d_{36}) = -0,0434$$

$$Z_\eta = -d_{33} = +0,1025$$

Die Präparate II waren etwas klein, ihre Dimensionen zwischen 7 und 8 mm. Bei der Bestimmung von H_η und Z_z kommt die Größe der Flächen nicht in Betracht. Aber sonst ist immer das Verhältnis der belegten Fläche zu der gedrückten Fläche zu bestimmen und, weil die Flächen klein sind, würde hier ein kleiner Fehler einen relativ großen Einfluß haben. Dieses ist besonders der Fall bei der Bestimmung von d_{14} und dem Aggregat $(d_{32} + d_{33} - d_{24})$, wo die Ausschläge relativ klein sind. Auch hat hier eine Ungleichmäßigkeit des Druckes einen größeren Einfluß. Dieselbe Erklärung gilt auch für die eingeklammerten Werte in II b. Hier war das Verhältnis der belegten zu der gedrückten Fläche nicht genau zu bestimmen, weil die Kanten des Präparates abgesprungen waren.

Bei der Bestimmung von d_{25} und dem Aggregat $d_{31} + d_{33} - d_{15}$ mit Präparat III b waren die obere und die untere Fläche nicht genau parallel und der Druck nicht ganz normal. Präparat III a war besser geschliffen.

Präparat IV war sehr genau gearbeitet. Ich habe die Beobachtung damit wiederholt und bekam eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Vorzeichen der Konstanten sind stets durch die Beobachtung der Richtung des Ausschlages während einer gleichmäßigen Abkühlung des Kristalles bestimmt. Dabei wird der antilige Pol¹⁾ des Kristalles positiv elektrisch.

Folgendes sind die Werte der piezoelektrischen Moduln nach Anbringung der Korrekturen wegen der Orientierungsfehler.

Orientierung I	Ia	Ib	Ic
$d_{31} =$	+ 0,0228	0,0218	0,0236
$d_{32} =$		0,0415	
$d_{33} =$	- 0,0998	- 0,1012	

1) Th. Liebisch, Phys. Kristallographie p. 111 und 169.

Orientierung II

	IIa	IIb	IIc
$d_{31} =$	+ 0,0178	[+ 0,0267]	
$=$	0,0211	[0,0278]	
$d_{14} =$	+ 0,0110		+ 0,0100
$=$	0,0168		0,0136
$d_{32} + d_{33} + d_{24} =$	- 0,1284	- 0,1274	
$=$	- 0,1284	- 0,1274	
$d_{32} + d_{33} - d_{24} =$	+ 0,0175		
$=$	+ 0,0186		

III

	IIIa	IIIb
$d_{32} =$	+ 0,0435	+ 0,0404
$=$	0,0356	0,0388
$d_{25} =$	+ 0,0400	+ 0,0378
$=$	0,0376	0,0270
$d_{31} + d_{33} + d_{15} =$	- 0,2050	- 0,1980
$=$	- 0,2020	- 0,2065
$d_{31} + d_{33} - d_{15} =$	+ 0,0447	+ 0,0394
$=$	+ 0,0529	+ 0,0396

IV

$d_{31} + d_{33} + d_{30} =$	+ 0,0355
$d_{31} + d_{33} - d_{30} =$	+ 0,0868
$d_{33} =$	- 0,1025

Der große Unterschied zwischen den Werten von d_{14} rührt zweifellos von dem Einfluß des Verhältnisses der Flächen und von ungleichmäßigem Drucke her. Dasselbe ist auch der Fall bei dem Aggregate ($d_{31} + d_{33} - d_{15}$). Im übrigen scheint die Inhomogenität der Kristalle einen großen Teil der Schuld an der geringen Übereinstimmung der Resultate zu haben. Da es sich aber in erster Linie nur um eine Veranschaulichung der Gesetze der piezoelektrischen Erregung bei einem monoklinen Kristall, nicht nur exakte Zahlen für weitere Folgerungen handelt, so können die Resultate genügen.

Diesen einzelnen korrigierten Werten der Konstanten habe ich verschiedene Gewichte gegeben und mit diesen die Mittelwerte gleichartiger Parameter bestimmt. Diesen Mittelwerten habe ich wiederum Gewichte beigelegt und darauf nach der

Methode der kleinsten Quadrate den wahrscheinlichsten Wert der Moduln d_{hk} ausgerechnet.

Den Werten d_{31} aus I habe ich das Gewicht 2 gegeben; denen aus IIa das Gewicht 1. Die eingeklammerten Werte in IIb habe ich nicht gebraucht, weil sie nach dem auf p. 30 Gesagten sicher zu groß sind. Dem Wert für d_{32} aus I habe ich das Gewicht 2 gegeben, dem aus III das Gewicht 1. Für d_{33} habe ich den Mittelwert aus I und IV, für $(d_{32} + d_{33} + d_{24})$ den Mittelwert aus IIa und IIb, für $(d_{31} + d_{33} + d_{15})$ den Mittelwert aus IIIa und IIIb genommen. d_{14} aus IIa habe ich das Gewicht 1, aus IIc das Gewicht 2 gegeben. Präparat IIc war nämlich etwas größer als IIa und besser geschliffen. d_{25} und $(d_{31} + d_{33} - d_{15})$ aus IIIa habe ich das Gewicht 2, aus IIIb das Gewicht 1 gegeben, weil, wie vorher gesagt, die gedruckten Flächen in IIIa nicht parallel waren.

Also bekam ich folgendes:

	beobachtet	Gewicht	berechnet aus den Endresultaten
$d_{31} =$	+ 0,0219	... 3	+ 0,0217
$d_{32} =$	+ 0,0402	... 1	+ 0,0435
$d_{33} =$	- 0,1012	... 4	- 0,1005
$d_{32} + d_{33} + d_{24} =$	- 0,1279	... 5	- 0,1280
$d_{32} + d_{33} - d_{24} =$	+ 0,0181	... 1	+ 0,0140
$d_{31} + d_{33} + d_{15} =$	- 0,2029	... 5	- 0,2029
$d_{31} + d_{33} - d_{15} =$	+ 0,0457	... 2	+ 0,0453
$d_{31} + d_{32} + d_{36} =$	+ 0,0355	... 1	+ 0,0395
$d_{31} + d_{32} - d_{36} =$	+ 0,0868	... 1	+ 0,0909
$d_{14} = + 0,0125, \quad d_{25} = + 0,0367.$			

Die dazwischenstehenden Zahlen sind die Gewichte, die ich wiederum diesen Werten gegeben habe; mit ihnen bin ich zu folgenden Werten für den Modul d_{hk} gekommen.

d_{hk} in C.G.S.-Einheiten pro 1 kg pro qcm

$$\begin{aligned}
 d_{31} &= + 0,0217, & d_{32} &= + 0,0435, \\
 d_{33} &= - 0,1005, & d_{14} &= + 0,0125, \\
 d_{15} &= - 0,1241, & d_{24} &= - 0,0710, \\
 d_{25} &= + 0,0367, & d_{36} &= - 0,0257.
 \end{aligned}$$

5. Die erhaltenen Modulwerte sollen nun durch einige einfache Anwendungen veranschaulicht werden.

a) Die Transversalerregung parallel Z .

Für die Erregung an den Flächen senkrecht zu der Z -Achse, wenn die Druckrichtung in der XY -Ebene liegt und einen beliebigen Winkel Φ mit der X -Achse einschließt, gilt

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \cos \Phi, & \alpha_2 &= \sin \Phi, & \alpha_3 &= 0; \\ \beta_1 &= 0, & \beta_2 &= 0, & \beta_3 &= 1. \end{aligned}$$

Man erhält also für das Moment

$$\begin{aligned} -C &= d_{31} \cos^2 \Phi + d_{32} \sin^2 \Phi + d_{36} \sin \Phi \cos \Phi \\ &= 0,0326 - 0,0109 \cos 2\Phi - 0,0128 \sin 2\Phi. \end{aligned}$$

Das Moment zeigt ein Maximum = 0,0494 für $\Phi = 114^\circ 48'$ und ein Minimum = 0,0158 für $\Phi = 24^\circ 48'$.

Fig. 7 stellt $-C$ als Funktion von Φ dar.

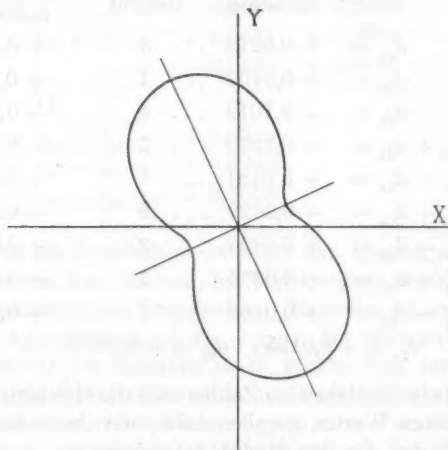


Fig. 7.

b) Die Totalerregung.

Denken wir uns eine Kugel. In ihren Mittelpunkt legen wir den Anfangspunkt unseres Koordinatensystemes. Die XY -Ebene sei die Äquatorebene. Nun soll die Druckrichtung in

einer Meridianebene liegen, und zwar einen beliebigen Winkel φ mit der XY -Ebene bilden. Die Meridianebene soll einen Winkel ϑ mit der XZ -Ebene bilden. Dann ist

$$\alpha_1 = \cos \varphi \cos \vartheta, \quad \alpha_2 = \cos \varphi \sin \vartheta, \quad \alpha_3 = \sin \varphi.$$

Die Formeln für das Moment lauten demgemäß

$$-A = (d_{14} \sin \vartheta + d_{15} \cos \vartheta) \sin \varphi \cos \varphi,$$

$$-B = (d_{24} \sin \vartheta + d_{25} \cos \vartheta) \sin \varphi \cos \varphi,$$

$$-C = (d_{31} \cos^2 \vartheta + d_{32} \sin^2 \vartheta + d_{36} \sin \vartheta \cos \vartheta) \cos^2 \varphi + d_{33} \sin^2 \varphi.$$

Die Formeln also haben die allgemeine Form

$$-A = a \sin \varphi \cos \varphi, \quad -B = b \sin \varphi \cos \varphi,$$

$$-C = c \cos^2 \varphi + g \sin^2 \varphi,$$

wo

$$a = d_{14} \sin \vartheta + d_{15} \cos \vartheta, \quad b = d_{24} \sin \vartheta + d_{25} \cos \vartheta,$$

$$c = d_{31} \cos^2 \vartheta + d_{32} \sin^2 \vartheta + d_{36} \sin \vartheta \cos \vartheta, \quad g = d_{33}$$

ist. Man erkennt, daß, wenn der Druck in einer Meridianebene liegt, das Gesamtmoment in eine andere Meridianebene fällt. Wir nennen χ den Winkel, welchen diese Ebene des Momentes mit der XZ -Ebene macht. Dann ist

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{-B}{-A} = \frac{b}{a},$$

oder, wenn man die früheren Werte der d_{ik} hineinsetzt, speziell für Rohrzucker

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{-0,071 \sin \vartheta + 0,0367 \cos \vartheta}{0,0125 \sin \vartheta - 0,1241 \cos \vartheta}.$$

Man findet, daß die Ebene des Druckes und die Ebene des Momentes zusammenfallen für $\vartheta = 78^\circ 22'$ und $\vartheta = 148^\circ 52'$.

Sei ψ der Winkel, den das Moment in der Momentebene mit der Äquatorebene macht. Ihm entspricht der Winkel φ in der Druckebene.

Dabei ist

$$\operatorname{tg} \psi = -\frac{C}{\sqrt{A^2 + B^2}} = \frac{c + g + (c - g) \cos 2\varphi}{\sqrt{a^2 + b^2} \cdot \sin 2\varphi}.$$

Für $\varphi = 0$ oder 90° liegt hiernach das Moment in der Z -Achse.

Das resultierende Moment R ist gegeben durch

$$\begin{aligned} R^2 &= A^2 + B^2 + C^2 \\ &= (a^2 + b^2 + 2cg) \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + c^2 \cos^4 \varphi + g^2 \sin^4 \varphi \\ &= \frac{1}{4} [(a^2 + b^2 + 2cg) \sin^2 2\varphi + (c^2 + g^2) \cos^2 2\varphi \\ &\quad + 2(c^2 - g^2) \cos 2\varphi + c^2 + g^2]. \end{aligned}$$

Extreme Werte für R^2 ergeben sich für

$$\sin 2\varphi = 0 \quad \text{und} \quad \cos 2\varphi = \frac{c^2 - g^2}{a^2 + b^2 - c^2 - g^2 + 2cg},$$

bzw. für

$$\sin \varphi = 0, \quad \cos \varphi = 0, \quad \operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{a^2 + b^2 + 2cg - c^2}{a^2 + b^2 + 2cg - g^2}.$$

Für $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ folgt $R = g$, unabhängig von ϑ , wie auch nötig.
Ich habe einige spezielle Fälle betrachtet.

1. Wenn die Druckebene die YZ -Ebene ist, dann ist $\vartheta = 90^\circ$. Man erhält für die Momentkomponenten

$$\begin{aligned} -A &= 0,0125 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0710 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0435 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

2. Liegt der Druck in der XZ -Ebene, dann ist $\vartheta = 0$.
Die Formeln lauten hier:

$$\begin{aligned} -A &= -0,1241 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= +0,0367 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0217 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

3. Für den Fall, daß $\vartheta = 30^\circ$ ist, gilt:

$$\begin{aligned} -A &= -0,1012 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0037 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,016 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

4. Für $\vartheta = 60^\circ$ gilt

$$\begin{aligned} -A &= -0,0512 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0431 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0269 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

5. Für $\vartheta = 120^\circ$ gilt

$$\begin{aligned} -A &= 0,0729 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0798 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= 0,0492 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

6. Für $\vartheta = 150^\circ$ fallen nach p. 175 die Druck- und Momentenebenen sehr nahe zusammen. Hier ist

$$\begin{aligned} -A &= +0,1137 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0673 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0383 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

7. Für $\vartheta = 78^\circ 22'$ gilt

$$\begin{aligned} -A &= -0,013 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0688 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0375 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

8. Für $\vartheta = 148^\circ 52'$ gilt

$$\begin{aligned} -A &= +0,1127 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -B &= -0,0681 \sin \varphi \cos \varphi, \\ -C &= +0,0389 \cos^2 \varphi - 0,1005 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Die vorstehenden Resultate sind durch die Kurvenreihe 1 bis 10 auf Taf. I veranschaulicht.

Die mit „Druckebenen“ und „Momentebenen“ bezeichneten Radiensysteme geben die Schnittlinien der bezüglichen Meridianebenen mit der XY -Ebene. Die mit denselben Zahlen bezeichneten Durchmesser entsprechen einander, derart, daß wenn der Druck sich in einer Meridianebene h der ersten Figur bewegt, dann das Moment in der zugehörigen Meridianebene h der anderen Figur wandert.

Die mit 1, 2, . . . 6, 0, 0' bezeichneten Kurven stellen den Verlauf des Momentes in den acht festgelegten Meridianebenen dar. Dabei sind, um die Beziehung zwischen der Neigung des Momentes und derjenigen des Druckes gegen die Z -Achse zur Anschauung zu bringen, eine Anzahl Momentenrichtungen α, β, γ . . . durch *ausgezogene* Linien, die dazugehörigen Druckrichtungen durch *punktierte* Linien mit demselben Buchstaben angedeutet. Natürlich ist dabei nicht außer acht zu lassen, daß die Drucke sich in *anderen* Meridianen befinden als die Momente.

Denkt man sich die von den Kurven 1, 2, . . . umschlossenen Flächen ausgeschnitten und nach dem mit „Momentenebenen“ bezeichneten Schema zusammengefügt, so erhält man eine Vorstellung von der „Oberfläche des Gesamt-momentes“.

c) Die Longitudinalerregung.

Als Longitudinalerregung bezeichnen wir die Komponente des Momentes in der Richtung des wirkenden Druckes.

In diesem Fall liegt der Druck, welcher die Intensität 1 haben mag, in einer Richtung mit den Richtungskosinus $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ statt $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Hier erhält man aus den allgemeinen Formeln für das Longitudinalmoment L

$$-L = [(d_{14} + d_{25} + d_{36})\alpha_1\alpha_2 + (d_{31} + d_{15})\alpha_1^2 + (d_{24} + d_{33})\alpha_2^2 + d_{33}\alpha_3^2]\alpha_3.$$

Indem man in dieser Formel die Werte

$$\alpha_1 = \cos \varphi \cos \vartheta, \quad \alpha_2 = \cos \varphi \sin \vartheta, \quad \alpha_3 = \sin \varphi,$$

wo φ und ϑ die frühere Bedeutung haben, und die Werte, die d_{hk} einsetzt, bekommt man

$$-L = (0,0118 \sin 2\vartheta - 0,0375 \cos 2\vartheta + 0,0356) \cos^2 \varphi \sin \varphi - 0,1005 \sin \varphi.$$

Ich habe einige Meridiankurven der Fläche $-L = \varrho = F(\varphi, \vartheta)$ gezeichnet, um die ganze Longitudinalerregung zu veranschaulichen.

Fig. 11, Taf. II, stellt die Schnittlinien der behandelten Meridiane mit der Äquatorebene dar. Die Nummer der Ebene und der Kurve entsprechen einander.

Der Verlauf von ϱ ist in den Kurven $L 1$ bis $L 8$ (Fig. 12 bis 19) von Taf. II dargestellt. Denkt man sich die von den acht Kurven begrenzten Bereiche ausgeschnitten und in ihre durch die Figur angegebenen Positionen gebracht, so erhält man eine Anschauung von der ganzen Oberfläche der longitudinalen Erregung $\varrho = -L$.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. W. Voigt im Physikalischen Institut in Göttingen ausgeführt. Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für sein reges Interesse und alle Hilfe meinen ergebensten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 22. Februar 1909.)

**11. Experimentelle Bestimmung
des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0°
und höheren Temperaturen;
von Martin Knudsen.**

1. Einleitung.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Gewichtsmenge G eines Gases, die in der Zeit τ unter rein molekularer und stationärer Strömung durch eine Röhre strömt, worin eine Platte mit einer Öffnung eingesetzt ist, ausgedrückt werden kann durch

$$(1) \quad G = \sqrt{\rho_1} \frac{p' - p''}{W_1 + W_2} \tau,$$

wo ρ_1 das spezifische Gewicht des Gases beim Druck 1 Dyn/cm² und bei der Temperatur der Röhrenwand bezeichnet, und wo $p' - p''$ den Druckunterschied zwischen zwei Stellen der Röhre bezeichnet, zwischen welchen der Widerstand W_2 in der Röhre selbst und der Widerstand W_1 in der Öffnung der Platte besteht. Der Widerstand der Öffnung war bestimmt durch

$$W_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A},$$

wo A das Areal der Öffnung bezeichnet, und der Widerstand der Röhre war bestimmt durch

$$W_2 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}} \int_0^L \frac{o_1}{A_1^3} dl,$$

wo L die Länge der Röhre zwischen den beiden Stellen, wo die Drucke p' und p'' sind, o_1 den Umkreis und A_1 das Querschnittsareal eines Längenelementes dl der Röhre bezeichnet.

Die angeführte Formel kann angewendet werden zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen den Drucken gesättigter

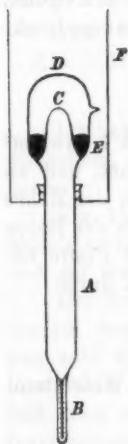
1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. p. 1002. 1909.

Dämpfe bei zwei verschiedenen Temperaturen, indem man G und die Dimensionen des Strömungsapparates mißt und die Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes voraussetzt.

Da kein Grund vorliegt, an der Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes für Quecksilberdämpfe bei niedrigen Temperaturen zu zweifeln, so eignet sich die molekulare Strömung speziell zur Bestimmung des Druckes von Quecksilberdämpfen bei solchen Temperaturen.

2. Die Meßapparate und ihre Anwendung.

Bei den Messungen wurden gläserne Apparate der in der Figur veranschaulichten Gestalt benutzt. A ist eine 20—30 cm lange, 2—3 cm weite gläserne Röhre, an der eine mit Teil-



strichen versehene enge Meßröhre B angebracht ist. Diese Meßröhre hatte eine Länge von ca. 7 cm und konnte vom unteren geschlossenen Ende bis an den obersten Teilstrich ca. 1,5 g Quecksilber fassen. Bevor die Meßröhre angeblasen wurde, wurde durch Kalibrierung und Wägen bestimmt, welche Gewichtsmenge Quecksilber erforderlich war, um die Röhre vom geschlossenen Ende bis an jeden Teilstrich zu füllen. Auch der Durchmesser der Röhre A wurde bestimmt, bevor der Apparat zusammengesetzt wurde. Das obere Ende von A wurde geschlossen und ausgeblasen, so daß die gläserne Wand ganz dünn wurde, 0,2 mm. In dieser dünnen Ausbauschung wurde ein kleines Loch C ausgeblasen, dessen Kanten in der Flamme schwach abgerundet wurden, und dessen Areal sodann in der früher beschriebenen Weise mittels

eines Mikroskops mit Objektmikrometer, Abbes Zeichenapparat und Planimeter gemessen wurde. Darauf wurde das obere Ende der Röhre A in einen weiteren gläsernen Behälter D eingeblasen, in dem etwas durch Salpetersäurebehandlung und Destillation gereinigtes Quecksilber E angebracht wurde. Der Apparat wurde mit Gaedes Quecksilberpumpe ausgepumpt und von der Pumpe abgeschmolzen. Während des Auspumpens wurde die Röhre zu wiederholten Malen mit Wasserstoff gefüllt und das Queck-

silber im Apparat zu wiederholten Malen erhitzt, so daß es eine Zeitlang stark kochte, da dies sich als notwendig herausgestellt hatte, um das zwischen dem Quecksilber und dem Glase befindliche Wasser zu entfernen.

Es wurden zwei Apparate benutzt, Nr. 1 und Nr. 2. Im Apparat Nr. 1 hatte die Öffnung *C* ein Areal von $0,0468 \text{ cm}^2$ und die Röhre *A* war 3 cm weit. Der Widerstand W_1 in der Öffnung ist somit 53,56; W_2 wurde zu 1,60 bestimmt; also ist $W_1 + W_2 = 55,16$. Im Apparat Nr. 2 war das Areal der Öffnung $0,00616 \text{ cm}^2$ und die Röhre *A* 2 cm weit. Der Widerstand W_1 in der Öffnung ist somit 406,9; W_2 wurde zu 8,4 bestimmt; also ist $W_1 + W_2 = 415,3$. Die eigentliche Messungsreihe wurde mit der Röhre Nr. 1 ausgeführt, während mit der Röhre Nr. 2 nur ein paar Kontrollmessungen ausgeführt wurden. Es war besonders wichtig, sich dagegen zu sichern, daß nicht in der Röhre Nr. 1 so viel fremdes Gas vorhanden war, daß dasselbe einen merkbaren Widerstand gegen die Strömung zu leisten vermöchte.

Der obere Teil der Röhre *A* samt Behälter *D* konnte in einem metallenen Gefäß *F* zur Aufnahme des Flüssigkeitsbades angebracht werden. Der untere Teil der Röhre *A* mit der Meßröhre wurde in ein Bad mit niedrigerer Temperatur als der des oberen Bades getaucht.

Zur Bestimmung der Spannung der Quecksilberdämpfe bei 0° war das Gefäß *F* stets mit einem Gemisch von Eis und Wasser gefüllt. Der untere Teil des Apparates wurde in einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Benzol in einem Dewarschen Gefäß angebracht. Der Apparat wurde zur Winterzeit in einem Zimmer aufgestellt, dessen Temperatur nur ein wenig über 0° war, so daß das Eis sehr langsam schmolz. Es wurde morgens und abends Kohlensäure in das Kältegemisch getan. Nach ca. 13 Tagen war $0,4588 \text{ g}$ Quecksilber durch die Öffnung an den kalten Seiten der Röhre *A* hinabdestilliert; der gläserne Apparat wurde aus den Bädern herausgenommen; der Quecksilberbeschlag löste sich in kleine, dicht aneinander sitzende Tropfen auf. Wenn man den Apparat senkrecht hielt und einige Male gegen den Tisch schlug, konnte man einige der Quecksilbertropfen zu einem größeren Tropfen sammeln, der, indem er über die Wände der Röhre dahin-

bewegt wurde, die ganze hinüberdestillierte Quecksilbermenge aufsammlte; diese konnte sodann in die Meßröhre hinabgeführt werden, wo sich das Gewicht G derselben sehr genau bestimmen ließ. Nach dem Versuch bei 0° , der zuletzt ausgeführt wurde, wurde die Meßröhre abgeschnitten und die Quecksilbermenge direkt durch Wägung bestimmt.

In ähnlicher Weise wie die Bestimmung bei 0° wurde eine Bestimmung mit Wasser ohne Eis in dem obersten Bade ausgeführt. Der ganze Apparat war in einem Zimmer angebracht, dessen Temperatur durch automatische Regulierung konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Wasserbades erhielt dadurch auch eine einigermaßen konstante Temperatur, deren mittlerer Wert zu $7,1^{\circ}$ bestimmt wurde. Die Destillation dauerte drei Tage.

Bei allen übrigen Bestimmungen wurde der unterste Teil des Apparates in einem Gemisch von Eis und Wasser gehalten. Das oberste Bad wurde durch einen elektrischen Strom erwärmt, und seine Temperatur wurde von einem Thermoregistrator mit Bourdonscher Röhre und mit einem mit Spiritus gefüllten Thermometerbehälter registriert. Der Zeiger des Registrators besorgte die Öffnung und Schließung des Heizstromes. Ein Dewarsches Gefäß wurde über das Wasserbad gestellt, so daß die Wärmeabgabe eine sehr langsame wurde, und indem man dem elektrischen Strom eine angemessene Stärke gab, konnte man auch für eine langsame Wärmezufuhr sorgen, so daß das Spiritusthermometer nahezu dem Gang der Temperatur des Bades folgen konnte. Aus der von der Feder des Registrators beschriebenen Kurve und aus häufigen direkten Temperaturmessungen ergab es sich, daß man in dieser Weise die Temperatur so konstant halten konnte, daß sie bei einem fünf Tage dauernden Versuch nicht mehr als ca. $\frac{1}{2}^{\circ}$ schwankte. Zu den Temperaturbestimmungen wurden Quecksilberthermometer benutzt, deren Angaben nach Normalthermometern korrigiert und auf das Wasserstoffthermometer reduziert wurden.

Der hier erwähnte Thermoregulator wurde bei allen Bestimmungen bis 75° benutzt. Bei höheren Temperaturen dauerten die Bestimmungen so kurz, daß die Wärmezufuhr sich bequem durch manuelle Einschaltung oder Ausschaltung

von Widerstand in dem elektrischen Kreislauf, durch den die Erhitzung stattfand, regulieren ließ.

3. Versuchsergebnisse.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Quecksilberdämpfe bei 0° wurde ihr spezifisches Gewicht gleich $\frac{100}{16}$ mal dem des Sauerstoffs gesetzt, das wiederum gleich $1409,2 \times 10^{-12}$ bei dem Druck 1 Dyn/cm² gesetzt wurde. Das spezifische Gewicht bei der Versuchstemperatur t° und dem Druck 1 Dyn/cm² wird sodann hieraus berechnet unter der Annahme der Gültigkeit von Gay-Lussacs Gesetz und ergibt sich gleich

$$\frac{8807,5 \times 10^{-12}}{1 + 0,00367 t},$$

was in Gleichung (1) eingesetzt für den gesuchten Druckunterschied

$$(2) \quad p' - p'' = \sqrt{\frac{1 + 0,00367 t}{8807,5 \times 10^{-12}}} (W_1 + W_2) \frac{G}{\tau}$$

ergibt, wo alle Größen im (C.G.S.-)System ausgedrückt sind.

Mittels dieser Gleichung ist $p' - p''$ aus den beobachteten Größen berechnet worden.

Bei den beiden Versuchen, bei denen der unterste Teil des Apparates in Kohlensäureschnee angebracht war, kann man den Druck p'' der Quecksilberdämpfe im untersten Teil des Apparates als verschwindend klein betrachten, so daß p' direkt bestimmt wird. Bei 0° ergab sich p' gleich 0,0001846 und bei $7,1^\circ$ ergab sich der Druck gleich 0,0003677. Bei den übrigen Versuchen, bei denen $p' - p''$ bestimmt wurde, indem p'' der 0° entsprechende Druck ist, fand man p' , indem man alle gefundenen Werte mit dem Drucke bei 0° vergrößerte.

Die in der Weise bestimmten Werte der Drucke sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, die zugleich Angaben enthält über diejenige Temperatur des Bades, bei der die Strömung stattfindet, und über die Dauer τ des Versuches, hier in Minuten ausgedrückt.

Apparat Nr. 1.

Temp. t°	Minuten τ	Dampfdruck p' beobachtet (mm Quecksilber)	Dampfdruck p berechnet (mm Quecksilber)	$\frac{p' - p}{p}$
0,00	18310	0,0001846		0,000
7,1	5623	3677	0,0003691	- 4
19,6	4560	1188	1150	- 10
19,9	3951	1165	1181	- 14
30,2	1639	2806	2800	+ 2
35,5	2322	4285	4267	+ 4
39,8	1364	5966	5942	+ 4
46,2	881	9599	9566	+ 3

Apparat Nr. 2.

39,7	7215	0,005884	5896	- 0,010
50,8	4197	1331	1331	0,000

Die in der Weise gefundenen Werte der Dampfdrucke stimmen sehr genau mit den von Hertz¹⁾ durch Extrapolation gefundenen Werten. Es wird u. a. deswegen natürlich sein, die von Hertz angeführte rationelle Formel

$$\log p = k_1 - k_2 \log T - \frac{k_3}{T}$$

zu verwenden, wo T die absolute Temperatur und p den entsprechenden Dampfdruck bezeichnet. Für k_2 wird der von Hertz angewendete Wert 0,847 benutzt, während die Konstanten k_1 und k_3 aus den bei Apparat Nr. 1 aufgeführten Bestimmungen unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden, indem man davon ausgeht, daß die Bestimmung bei 0° fehlerfrei ist, da man annehmen darf, daß diese Temperatur weit besser bestimmt ist als die übrigen. Man findet $k_1 = 10,5724$ und $k_2 = 3342,26$, so daß der Dampfdruck durch die Gleichung

$$(3) \quad \log p = 10,5724 - 0,847 \log T - 3342,26/T$$

bestimmt wird, wo \log Briggsche Logarithmen bezeichnet. Mittels dieser Gleichung sind die in obiger Tabelle aufgeführten Werte von p berechnet. Wie man sieht, ist die gegenseitige Übereinstimmung eine befriedigende, indem die größte Abweichung von einem Fehler der Temperaturbestimmung allein von $0,15^{\circ}$ verursacht werden kann.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 199. 1882.

Man sieht, daß die Messung mit Apparat Nr. 2 sich gut in das System einpaßt, was zur Kontrolle der Richtigkeit der ausgeführten Bestimmungen der Konstanten des Apparates dient: des Widerstandes und der Dimensionen der Meßapparate. Daß der Widerstand richtig bestimmt ist, dessen müßte man sich in dieser Weise durchaus versichern, denn man kann nicht a priori davon ausgehen, daß sich nicht so viel Luft oder Wasserdampf im Apparat findet, daß ihr Widerstand verschwindend ist im Vergleich mit dem Widerstand in der Öffnung und an den Wänden der Röhre. Der gemessene Widerstand im Apparat Nr. 2 ist ca. 8 mal so groß wie im Apparat Nr. 1, und wenn er merkbare Mengen eines Gases enthielte, müßte er ca. 8 mal soviel enthalten wie Nr. 1, damit die beiden Apparate gegenseitig übereinstimmende Resultate ergeben können. Da die beiden Apparate in derselben Weise ausgepumpt wurden, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Luftmengen, die sie enthalten, in besonderem Grade verschieden sind, und die Wahrscheinlichkeit, daß der Luftwiderstand in dem einen Apparat eben 8 mal so groß sein sollte wie der Luftwiderstand in dem anderen, ist äußerst gering. Wir können somit davon ausgehen, daß der Luftwiderstand in beiden Apparaten verschwindend klein war im Vergleich mit dem Widerstand in den Öffnungen, und daß der Widerstand also mit einer Genauigkeit bekannt ist, die der bei der Bestimmung der Areale der Öffnungen erreichten fast gleich kommt. Diese Arealbestimmungen schienen die größten Fehler verursacht zu haben, indem wiederholte Bestimmungen eine mittlere Abweichung der Einzelbestimmung von ca. 2 Proz. des Wertes ergaben. Die benutzten Werte sind die mittleren Zahlen von ca. 20 wiederholten Arealbestimmungen.

Wie in einer früheren Abhandlung nachgewiesen, gilt das Gesetz der molekularen Strömung durch eine Öffnung nur, wenn die mittlere Weglänge der Moleküle bei mittlerem Druck mehr als 10 mal so groß ist wie der Querschnitt der Öffnung. Im Apparat Nr. 1 ist der Querschnitt der Öffnung ca. 2,4 mm. Hieraus folgt, daß die mittlere Weglänge aller in der Tabelle für Apparat Nr. 1 aufgeführten Versuche größer sein soll als 2,4 cm. Bei der Temperatur 46,2° ergab sich ein Dampf-

druck von 0,009599; der mittlere Druck war somit 0,0048 mm Quecksilberdruck, und man muß also erwarten, daß die mittlere Weglänge bei 760 mm Quecksilberdruck größer ist als $2,4 \frac{0,0048}{760}$ oder größer als $10^{-8} \times 1500$ cm, was ein wenigstens 3—4 mal so großer Wert ist, als man nach den von Synesius Koch¹⁾ ausgeführten Versuchen über die Reibung von Quecksilberdämpfen erwarten könnte. Es liegt in der Natur der Sache, daß die oben angegebene niedrigere Grenze der mittleren Weglänge sehr ungenau bestimmt ist, aber es wäre doch zu erwarten, daß man, falls die mittlere Weglänge der Quecksilbermoleküle tatsächlich so klein wäre wie nach den Versuchen S. Kochs zu erwarten, bereits bei 39,8° und 46,2° eine merkbare Abweichung von der molekularen Strömung hätte wahrnehmen müssen, was die Versuche nicht andeuten.

Einige bei höheren Temperaturen ausgeführte Versuche zeigen dagegen eine merkbare Abweichung von der molekularen Strömung, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die in ganz derselben Weise wie die vorige aufgestellt ist. Der Dampfdruck p' beobachtet ist gefunden unter Benutzung des Gesetzes der molekularen Strömung. Daß dieses Gesetz bei den die höheren Temperaturen begleitenden höheren Drucken nicht gilt, geht aus dem Unterschied zwischen p' beobachtet und p berechnet hervor. Die Größe der Abweichung erhellt aus der letzten Kolumne.

Temp. t°	Min. τ	Gewicht- menge G	Dampfdruck p' beobachtet (mm Quecksilber)	Dampfdruck p berechnet (mm Quecksilber)	$\frac{p' - p}{p}$
59,8°	253	0,844	0,0268	0,0247	0,09
68,9	92	0,578	520	448	16
74,5	91	0,820	751	634	19
74,6	134	1,220	750	698	19
86,2	38?	0,750	167	1268	32
99,3	35?	1,484	365	2704	35
154,4	10?	5,275	4,9	3,34	47

Man sieht aus den in der letzten Kolumne angeführten Abweichungen, daß die Strömung, wie zu erwarten war, sich

1) Synesius Koch, Wied. Ann. 19. p. 857. 1883.

bei zunehmendem Druck von der molekularen Strömung entfernt. Wie ich früher nachgewiesen habe, soll bei wachsendem Drucke die wirklich durchströmende Menge bis auf $\sqrt{2\pi/e} = 1,521$ mal den nach der molekularen Strömungsformel gefundenen Wert wachsen, woraus folgt, daß $p' - p/p$ in obiger Tabelle bei wachsender Temperatur gegen 0,521 konvergieren und diese GröÙe erreichen sollte, wenn die mittlere Weglänge bis auf ca. $1/10$ mal vom Durchmesser der Öffnung geschwunden ist, also bei Drucken zwischen 1 und 4 mm Quecksilberdruck. Daß die in der letzten Kolonne aufgeführten Werte den angeführten Grenzwert nicht erreichen, erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß die Beobachtungen bei den höheren Temperaturen wegen der kurzen Dauer der Versuche sehr ungenau sind. Besonders gilt dies von dem zuletzt angeführten Versuche bei $154,4^\circ$.

Da die zuletzt angeführte Tabelle tatsächlich eine direkte Fortsetzung der früher aufgestellten bildet, könnte man darüber im Zweifel sein, bis zu wie hohen Temperaturen man für die Formel der molekularen Strömung mit hinlänglicher Genauigkeit eine Gültigkeit beanspruchen darf, so daß man die gefundenen Werte von p' als den Dampfdruck direkt anwenden kann. Dies habe ich entschieden durch einen Vergleich meiner Beobachtungen mit den Werten des Druckes, die sich aus Hertz' Formel ergeben mit neuen Konstanten, die durch die beiden Gleichungen bestimmt sind, die man erhält, wenn man davon ausgeht, daß Hertz' Formel bei 200° einen exakten Wert ergibt, sowie daß meine Bestimmung bei 0° auch exakt ist. Durch diesen Vergleich zeigte es sich, daß die Abweichung zwischen meinen beobachteten Druckbestimmungen und den in der Weise berechneten für Temperaturen unter $59,8^\circ$ keine merkbare Zunahme bei zunehmender Temperatur ergab. Ich habe deshalb bei der Berechnung der Konstanten in der endgültigen Formel für den Druck die Beobachtung bei $46,2^\circ$ mit herangezogen, und man wird aus der Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werten sehen, daß eine Berücksichtigung oder eine Nichtberücksichtigung des Druckes bei dieser Temperatur das Resultat in keinem besonderen Grad geändert hätte.

Zum Vergleich der von mir gefundenen Dampfdrucke mit

$$\frac{p' - p}{p}$$

0,09

16

19

19

32

35

47

eführten
var, sich

früheren Bestimmungen bei niedrigeren Temperaturen mag eine Reihe verschiedener von Regnault¹⁾, Hagen²⁾, van der Plaats³⁾, McLeod⁴⁾, Pfaundler⁵⁾ und E. W. Morley⁶⁾ ausgeführter Bestimmungen gelten.

Die von Pfaundler und Morley gefundenen Drucke stimmen recht gut zu meinen Resultaten, während sich nicht behaupten läßt, daß dies mit den Bestimmungen der übrigen Forscher der Fall wäre. Während dieser Vergleich keinen wertvollen Aufschluß gibt über die Genauigkeit meiner Methode und der ausgeführten Messungen, kann man einen solchen erhalten durch eine Extrapolation aus dem Gebiete meiner Messungen auf höhere Temperaturen, bei denen wir die Drucke einigermaßen genau kennen. Zur Extrapolation wird die Formel (3) verwendet, deren Konstanten ausschließlich auf meinen Versuchen beruhen, mit Ausnahme des Koeffizienten von $\log T$, der auf ganz anderem Wege von Hertz berechnet worden ist, und zwar durch die spezifische Wärme von flüssigem und gasförmigem Quecksilber.

Berechnet man mittels der genannten Formel die Drucke bei denjenigen Temperaturen, bei denen Pfaundler, Morley, Hertz, Ramsay und Young⁷⁾, sowie Caillietet, Collardeau und Rivière⁸⁾ ihre Versuche anstellten, erhält man folgende Tabelle, in der bei p' beob. die von den genannten Forschern beobachteten Werte, bei p ber. die aus der Formel berechneten Werte und die Abweichungen als $p' - p/p$ aufgeführt sind.

Pfaundler (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	15°	56,3°	98,8°
p' (beob.)	0,00081	0,01801	0,26305
p (ber.)	0,00077	0,0195	0,255
$\frac{p' - p}{p}$	+0,05	-0,08	+0,03

1) V. Regnault, *Rél. d. Expér.* 2. p. 506. 1862.

2) E. Hagen, *Wied. Ann.* 16. p. 610. 1882.

3) J. D. van der Plaats, *Rec. trav. chim.* 5. p. 49. 1886.

4) McLeod, *Rep. Brit. Ass.* 1883.

5) L. Pfaundler, *Wied. Ann.* 63. p. 36. 1897.

6) E. W. Morley, *Phil. Mag.* (6) 7. p. 662. 1904.

7) W. Ramsay and S. Young, *Journ. Chem. Soc.* 49. p. 37. 1886.

8) L. Caillietet, E. Collardeau u. Ch. Rivière, *Compt. rend.*

Morley (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	16°	30°	40°	50°	60°	70°
p' (beob.)	0,0010	0,0027	0,0052	0,0113	0,0214	0,0404
p (ber.)	0,00034	0,00275	0,0060	0,0126	0,0251	0,0480
$\frac{p' - p}{p}$	+0,19	-0,02	-0,13	-0,10	-0,15	-0,15

Hertz (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	89,4°	117,0°	154,2°	165,8°	177,4°
p' (beob.)	0,16	0,71	3,49	5,52	8,20
p (ber.)	0,15	0,64	3,32	5,22	8,04
$\frac{p' - p}{p}$	+0,07	+0,11	+0,05	+0,06	+0,02

Temp.	184,7°	190,4°	203,0°	206,9°	
p' (beob.)	11,04	12,89	20,35	22,58	
p (ber.)	10,50	12,65	19,19	21,7 ± 0,3	
$\frac{p' - p}{p}$	+0,05	+0,02	+0,06	+0,04	

Ramsay und Young (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	222,15°	270,30°	280,20°	358,46°		357,48°	
p' (beob.)	34,40	124,35	157,15	769,59	770,27	768,40	766,76
p (ber.)	34,7	127,1	161,1	811	811	794	794
$\frac{p' - p}{p}$	-0,01	-0,02	-0,02	-0,05	-0,05	-0,03	-0,03

Temp.	359,27°		358,68°		447,0°	448,0°
p' (beob.)	768,08	766,11	763,65	758,02	2896,9	2904,5
p (ber.)	820	820	811	811	3240	3290
$\frac{p' - p}{p}$	-0,06	-0,07	-0,06	-0,07	-0,11	-0,12

Die in der Tabelle über Ramsay und Youngs Bestimmungen aufgeführten Werte bei ca. 358° rühren von Regnault her und sind hier so aufgeführt, wie sie von Ramsay und Young benutzt worden sind.

L. Cailletet, Colardeau, Rivière (Druckangaben in Atmosphären).

Die bei p' (beob.) angeführten Werte sind nicht die zahlenmäßigen Angaben dieser Forscher, sondern einer graphischen Darstellung ihrer Beobachtungen (Compt. rend. l. c.) entnommen. Die Bestimmungen bei Temperaturen unter 570° sind hier

nicht berücksichtigt, da sie sich nicht aus der graphischen Darstellung einigermaßen genau ablesen lassen.

Temp.	570°	570°	572°	634°	650°	700°	700°	720°
p' (beob.)	Atm. 15	17	16	30,7	34	46	49	59
p (ber.)	„ 17,7	17,7	18	31,7	36	53	53	61
$\frac{p' - p}{p}$	-0,15	-0,04	-0,11	-0,03	-0,06	-0,13	-0,08	-0,03

Temp.	736°	744°	770°	774°	830°	834°	840°	878°
p' (beob.)	Atm. 67	69	80	86	124	118	128	161
p (ber.)	„ 67	72	85	87	121	124	128	157±4
$\frac{p' - p}{p}$	0,00	-0,04	-0,06	-0,01	+0,03	-0,05	0,00	+0,03

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß die Abweichungen zwischen den verschiedenen beobachteten Drucken und den auf Grund meiner Versuche berechneten im ganzen klein sind. Die Abweichungen von Morleys Versuchen sind negativ von 30—70°, während die von Hertz' Versuchen von 89—206° positiv und die von Ramsay und Youngs Versuchen von 222—448° wieder negativ sind. Die Abweichungen von Caillietets Werten von 570—878° sind teils positiv, teils negativ. Man kann daraus schließen, daß der Dampfdruck des Quecksilbers sich durch die angegebene Formel mit der ganzen Genauigkeit darstellen läßt, mit der die Versuche der verschiedenen Experimentatoren ausgeführt wurden. Die Abweichungen betragen durchschnittlich ca. 5 Proz. des Wertes, was bei 200° ausschließlich auf einem Fehler der Temperaturbestimmung von 1,5° und bei 878° auf einem Temperaturfehler von 1,0° beruhen konnte, so daß die gefundenen Abweichungen leicht erklärlich sind.

Sodann kann man fragen, ob anzunehmen ist, daß es auf einem Zufall beruht, daß die gefundenen Konstanten zu einer so weiten Extrapolation benutzt werden können. Hierzu ist zu bemerken, daß, falls eine Formel der benutzten Form im ganzen Temperaturgebiete strenge Gültigkeit besitzt und man davon ausgeht, daß meine Bestimmung bei 0° vollkommen richtig war und daß meinen übrigen Beobachtungen nur zufällige Fehler anhafteten, daß sich dann bei verschiedenen Temperaturen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte der Mittelfehler berechnen lassen.

Temperatur	15°	100°	200°	400°	600°	800°
Mittlerer Fehler des Druckes } dividiert durch den Druck }	0,002	0,007	0,012	0,018	0,021	0,023

Aus dieser Tabelle sieht man, daß man unter den genannten Voraussetzungen erwarten darf, daß die Extrapolation mit etwa der vorgefundenen Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Wie früher angeführt, wurde die Bestimmung des Areal der bei den Versuchen benutzten Öffnungen nur mit einer solchen Genauigkeit ausgeführt, daß die mittlere Abweichung jeder Einzelbestimmung von der mittleren Zahl ca. 2 Proz. des Wertes beträgt, was einen mittleren Fehler des Mittelwertes von ca. $\frac{1}{2}$ Proz. ergibt. Der möglicherweise der ungenauen Arealbestimmung wegen in die Drucke eingeführte Fehler hat indessen denselben prozentuellen Wert für alle Drucke und müßte, wenn er groß genug wäre, eine systematische Abweichung von den bei allen hohen Drucken gefundenen Werten verursachen. Wie man aus den angeführten Vergleichen ersieht, läßt eine solche Abweichung sich nicht nachweisen ohne eine kritische Untersuchung der von anderen Experimentatoren begangenen systematischen Fehler, und zu einer solchen Untersuchung gebricht es uns an den notwendigen Auskünften, und es ist also nicht möglich, die Konstanten der Formel, speziell k_1 auf diesem Wege noch mehr zu verbessern, und aus ähnlichen Gründen kann man auch nicht auf andere Weise als durch neue Beobachtungen eine Verbesserung der beiden anderen Konstanten der Formel erzielen.

Da es sich also zeigt, daß die gefundene Formel bei allen observierten Drucken angewendet werden kann, deutet dies darauf, daß die Konstanten recht genau bestimmt sind, und da die Versuche, aus denen die Formel hergeleitet ist, bei so niedrigen Drucken ausgeführt worden sind, daß man den Quecksilberdampf als ein ideales Gas betrachten darf, wird es nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob die gefundenen Konstanten, und zwar besonders k_3 mit der physikalischen Bedeutung übereinstimmt, die dieser Konstante infolge der theoretischen Begründung der Formel zukommt.

Indem wir annehmen, daß die Formel unter der Voraussetzung hergeleitet ist, daß die Verdampfungswärme q des

Quecksilbers eine lineare Funktion der Temperatur ist, so daß man $q = \alpha - \beta T$ setzen kann, wo T die absolute Temperatur ist, sind die Koeffizienten k_2 und k_3 bestimmt durch

$$k_2 = \frac{\beta}{c_p - c_v} \quad \text{und} \quad \log \text{nat } 10 \times k_3 = \frac{\alpha}{c_p - c_v},$$

wo c_p und c_v die spezifische Wärme der Quecksilberdämpfe bei konstantem Druck und konstantem Volumen bezeichnen. Hieraus folgt

$$q = (c_p - c_v)(2,3026 k_3 - k_2 T).$$

Setzt man $c_p - c_v = 0,00994$ nebst den gefundenen Werten von k_2 und k_3 in diese Gleichung ein, so erhält man bei der absoluten Temperatur $T = 631,4^\circ$

$$q = 71.$$

Die Verdampfungswärme des Quecksilbers ist bei der absoluten Temperatur $631,4^\circ$ von Kurbatoff¹⁾ als 67,8 bestimmt; die Übereinstimmung ist also so gut, wie man sie erwarten konnte, wenn man des Fehlers gedenkt, der dem Werte der spezifischen Wärme des Quecksilbers anhaften kann. Eine etwaige Ungenauigkeit dieser Größen hat nämlich nicht nur Einfluß auf den berechneten Wert von q , da $c_p - c_v$ ein Faktor des Ausdruckes von q ist, sondern auch dadurch, daß eine kleine Änderung der spezifischen Wärme des Quecksilbers eine bedeutende Änderung im benutzten Wert von k_2 erzeugt, was wiederum bei der Berechnung von k_2 aus den Beobachtungen eine Änderung dieser Größe verursachen wird.

Bei einer Verbindung meiner Versuche mit den von Hertz, Ramsay und Young (Regnault) und Cailletet, Collardeau und Rivière ausgeführten Versuchen ließe sich an die Möglichkeit denken, die gefundene Formel mittels sämtlicher also vorliegender vier Gruppen von Beobachtungen zu verbessern. Ein Versuch, sowohl k_1 und k_2 als k_3 durch die Methode der kleinsten Quadrate aus diesem Material zu berechnen, ergab keine nennenswerte bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten als die im obigen angeführten, weshalb es nicht möglich scheint, die benutzte Formel mittels des vorhandenen Beobachtungsmaterials noch mehr zu verbessern.

1) W. Kurbatoff, Zeitschr. physik. Chem. 43. p. 104. 1903.

Der Vorzeichenwechsel der Abweichungen deutet darauf, daß die Formel wirklich den Druck der Quecksilberdämpfe im ganzen Untersuchungsgebiete mit einer so großen Genauigkeit wiedergibt wie diejenige, mit der die Beobachtungen ausgeführt worden sind, und da die Formel jedenfalls bei niedrigen Drucken eine theoretische Berechtigung hat und bei höheren Drucken ebensogut paßt, wie eine auf dem ganzen Beobachtungsmaterial beruhende Formel, habe ich in der nachfolgenden Tabelle die aus der Formel berechneten Briggischen Logarithmen des Dampfdruckes p des Quecksilbers, gemessen in mm Quecksilberdruck, für jeden zehnten Grad von -50° bis $+890^{\circ}$ aufgestellt. Daß die Logarithmen und nicht die Drucke selbst aufgeführt sind, beruht darauf, daß sich in der Tabelle über die Logarithmen viel bequemer interpolieren läßt als in einer Tabelle über die Drucke selbst, indem eine lineare Interpolation keine größeren Fehler veranlaßt, als die aus Ungenauigkeiten in den Konstanten der Formel zu erwartenden. Aus der Tabelle findet man den Siedepunkt des Quecksilbers bei 760 mm Druck $355,1^{\circ}$.

Tabelle über die Briggischen Logarithmen der Drucke gesättigter Quecksilberdämpfe in mm Quecksilberdruck bei Temperaturen zwischen -50° und $+890^{\circ}$.

	-100°	0°	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
0°		6,2662	9,4337	1,2407	2,4033	3,2109	3,8024	4,2529	4,6065	4,8906
10		6,6856	9,6579	1,3794	2,4969	3,2782	3,8529	4,2920	4,6377	4,9160
20		7,0759	9,8704	1,5122	2,5874	3,3434	3,9020	4,3303	4,6681	4,9408
30		7,4401	0,0723	1,6395	2,6748	3,4067	3,9499	4,3676	4,6980	4,9651
40		7,7805	0,2640	1,7618	2,7591	3,4682	3,9965	4,4042	4,7272	4,9891
50	3,5957	8,0995	0,4466	1,8794	2,8407	3,5279	4,0420	4,4398	4,7559	5,0125
60	4,2227	8,3991	0,6205	1,9923	2,9196	3,5860	4,0864	4,4746	4,7840	5,0356
70	4,7976	8,6808	0,7863	2,1009	2,9960	3,6424	4,1295	4,5087	4,8114	5,0581
80	5,3265	8,9462	0,9446	2,2054	3,0699	3,6972	4,1716	4,5420	4,8334	5,0802
90	5,8145	9,1969	1,0939	2,3062	3,1415	3,7505	4,2128	4,5746	4,8647	5,1021

Köbenhavns Universitet, Marts 1909.

(Eingegangen 6. März 1909.)

**12. Die Temperaturkoeffizienten
der elektrischen Leitfähigkeit einiger Säuren
und Basen in wässriger Lösung;
von A. Wörmann.**

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. H. Heydweiller im Jahre 1906 im Physikalischen Institut der Universität Münster angestellt. Sie zielten dahin, eine genaue Kenntnis der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens von Säure- und Basislösungen bestimmter Normalität zu erhalten, wie sie nach Arrhenius' Angabe¹⁾ zur Berechnung der Ionisationswärme des Wassers aus der Neutralisationswärme erforderlich sind, und bilden so eine Ergänzung zu des Verfassers früherer Arbeit²⁾ über Neutralisationswärme.

Experimentelles.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt nach dem Kohlrauschschen Verfahren: Wechselstrommethode mit Telephon. Das durch ein Trockenelement betriebene Induktorium von Hartmann & Braun mit Quecksilberunterbrecher und Wasserspülung lieferte den zur Untersuchung notwendigen Strom. Um eine möglichst große Dämpfung des Unterbrecherräusches zu erzielen, war das Induktorium auf Filzplatten aufgestellt. Als Meßbrücke diente eine Walzenbrücke von Hartmann & Braun; als Vergleichswiderstände ein Normalstöpselrheostat von Siemens & Halske mit Widerständen von 1—10000 Ω . Mit Hilfe desselben Rheostaten wurde die Brücke vor Beginn der Untersuchungen sowie einigemal während derselben geeicht, die konstatierten Abweichungen in eine Fehlerkurve eingetragen, und die sich ergebenden Resultate danach korrigiert.

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 107. 1889; 9. p. 339. 1892.

2) A. Wörmann, Diss. Münster 1905; Ann. d. Phys. 18. p. 775. 1905.

Folgende Normallösungen wurden zur Untersuchung verwandt:

I. Säurelösungen.

$$\frac{1}{1}; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{8}; \frac{1}{10} \text{-normal HCl,}$$

$$\frac{1}{1}; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{8}; \frac{1}{10} \text{-normal HNO}_3.$$

II. Alkalilösungen.

$$\frac{1}{1}; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{8}; \frac{1}{10} \text{-normal KOH,}$$

$$\frac{1}{1}; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{8}; \frac{1}{10} \text{-normal NaOH.}$$

Die untersuchten Alkalilösungen waren mit Oxalsäure, die vorher auf ihre Reinheit untersucht worden war, als Urtiter eingestellt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung CO_2 -freier KOH-Lösung verwandt.¹⁾

CO_2 -freie NaOH-Lösung wurde mir in liebenswürdiger Weise vom demzeitigen Assistenten des Chemischen Institutes der Kgl. Universität zu Münster, Hrn. Dr. H. Roemer, zur Verfügung gestellt. Bei der Herstellung der Normallösungen wurden ausgewogene Büretten und Maßkolben verwandt. Die so hergestellten Alkalilösungen gaben sowohl vor wie nach dem Versuch mit BaCl_2 -Lösung keine Reaktion.

Die Versuchstemperatur betrug 0° , 18° und 32°C. ; sie wurden von einem Thermostaten mit Toluolregulator und Rührwerk, das durch einen Heißluftmotor betrieben wurde, konstant gehalten. Die Temperatur des Bades schwankte um höchstens $\pm 0,05^\circ \text{C.}$ Die jeweilige Versuchstemperatur wurde mit einem auf Wasserstoff bezogenen Normalthermometer abgelesen. Die Temperatur von 0° wurde durch schmelzenden Schnee oder durch zustoßenes Eis erzeugt.

Als Widerstandsgefäß dienten die Kohlrauschschen Gefäße von meßbar veränderlicher Kapazität.²⁾

Gang der Untersuchung.

Die Widerstandsgefäße mit den zu untersuchenden Lösungen wurden zunächst in zerkleinertes Eis oder in Schnee gepackt,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. p. 474. 1904; vgl. auch Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch 2. Aufl. p. 424.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik 1901. p. 415.

eingeschaltet und das Tonminimum, das nach höchstens einer halben Stunde bei den betreffenden Versuchstemperaturen konstant wurde, bestimmt. Nachdem dann mit steigender Temperatur bei annähernd 18° bzw. 32° C. die Widerstände festgestellt waren, wurden die Beobachtungen mit fallender Temperatur wiederholt, um so aus den gemachten Beobachtungen etwa durch die Temperaturänderungen eingetretene bleibende Widerstandsänderungen zu eliminieren.

Berechnung der Versuche.

Der Berechnung liegen die Formeln zugrunde:

$$(1) \quad \frac{w_0 - w_t}{w_t \cdot t} = c + c'_1 t,$$

$$(2) \quad \frac{w_0 - w_{t_1}}{w_{t_1} \cdot t_1} = c + c'_1 t_1.$$

Es bedeuten also c und c' den ersten und zweiten Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens in der Beziehung

$$\kappa = \kappa_0 (1 + c t + c' t^2).$$

In den folgenden Tabellen geben 1—4 die einzelnen beobachteten Widerstände; 5—8 geben die Resultate für die auf Grund der Beobachtungen errechneten Leitfähigkeiten; die letzten Tabellen sind Vergleichstabellen.

Tabelle 1. NaOH-Lösung.

Temp.	$\frac{1}{1}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{2}$ -normal	Temp.	$\frac{3}{8}$ -normal
0,00°	122,68	0,00°	129,33	0,06°	288,85
18,03	81,97	17,95	86,86	18,05	193,11
32,30	63,81	32,50	67,81	32,10	151,79
				0,00	289,31 ¹⁾

Temp.	$\frac{1}{4}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{10}$ -normal
0,00°	415,46	0,00°	575,25
17,95	277,82	18,03	383,97
32,50	216,52	32,20	301,32

1) Hier wie auch im folgenden ist der Wert w_0 für die Temperatur 0° nach der Formel ermittelt worden $w_0 = w_0' (1 + c t')$, wo t' die etwas über 0° liegende Beobachtungstemperatur und w_0' der zugehörige Widerstand ist.

Tabelle 2. KOH-Lösung.

Temp.	$\frac{1}{1}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{2}$ -normal	Temp.	$\frac{3}{5}$ -normal
0,20°	93,80	0,20°	175,36	0,05°	282,83
18,20	63,55	18,19	118,51	18,10	190,63
32,10	50,46	32,00	93,97	32,00	150,99
0,00	94,29	0,00	176,25	0,00	283,20

Temp.	$\frac{1}{4}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{20}$ -normal
0,05°	334,66	0,20°	813,95
18,10	224,93	18,20	545,32
32,00	178,26	32,10	430,50
0,00	335,10	0,00	818,22

Tabelle 3. HCl-Lösung.

Temp.	$\frac{1}{1}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{2}$ -normal	Temp.	$\frac{3}{5}$ -normal
0,05°	55,00	0,05°	117,31	0,05°	149,44
18,10	38,95	18,10	82,72	18,60	105,33
32,00	32,00	32,00	67,89	32,10	86,21
0,00	55,07	0,00	117,44	0,00	149,62

Temp.	$\frac{1}{4}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{10}$ -normal
0,05°	196,76	0,05°	480,92
18,00	138,66	18,22	336,78
32,00	113,38	32,00	276,05
0,00	197,00	0,00	481,50

Tabelle 4. HNO₃-Lösung.

Temp.	$\frac{1}{1}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{2}$ -normal	Temp.	$\frac{3}{5}$ -normal
0,05°	60,31	0,05°	110,39	0,05°	48,11
18,22	43,33	18,40	78,51	— ¹⁾	—
32,00	35,94	32,00	65,06	31,80	28,00
0,00	60,38	0,00	110,51	0,00	48,17

Temp.	$\frac{1}{10}$ -normal	Temp.	$\frac{1}{4}$ -normal
0,05°	146,96	0,05°	200,58
—	—	18,40	141,55
31,80	86,61	32,00	117,09
0,00	147,03	0,00	200,81

1) Wegen eines Irrtums in der Temperaturablesung, der sich nachträglich nicht sicher korrigieren ließ, sind die Beobachtungen für $\frac{3}{5}$ - und $\frac{1}{10}$ -normal gestrichen.

Tabelle 5.

NaOH-Lösung.

normal	$\frac{w_0 - w_t}{w_t \cdot (t - \delta)} = c + c' t$	$\frac{w_0 - w_{t'}}{w_{t'} \cdot (t' - \delta)} = c + c' t'$	c'	c
$\frac{1}{1}$	0,027547	0,028563	0,0000712	0,026263
$\frac{1}{2}$	0,027246	0,027852	464	0,026406
$\frac{3}{8}$	0,027467	0,028130	472	0,026615
$\frac{1}{4}$	0,027610	0,028298	473	0,026761
$\frac{1}{10}$	0,027630	0,028233	425	0,026863

Tabelle 6.

KOH-Lösung.

$\frac{1}{1}$	0,026154	0,026750	0,0000429	0,025374
$\frac{1}{2}$	0,026372	0,027066	502	0,025458
$\frac{3}{8}$	0,026721	0,027287	407	0,025984
$\frac{1}{4}$	0,026879	0,027418	388	0,026177
$\frac{1}{10}$	0,027066	0,027684	445	0,026257

Tabelle 7.

HCl-Lösung.

normal	$\frac{w_0 - w_t}{w_t \cdot t} = c + c' t$	$\frac{w_0 - w_{t'}}{w_{t'} \cdot t'} = c + c' t'$	c'	c
$\frac{1}{1}$	0,022766	0,022461	-0,0000320	0,023164
$\frac{1}{2}$	0,023200	0,022751	224	23786
$\frac{1}{4}$	0,023256	0,022846	291	23779
$\frac{3}{8}$	0,023279	0,022982	212	23661
$\frac{1}{10}$	0,023490	0,023192	216	23884

Tabelle 8.

HNO₃-Lösung.

$\frac{1}{1}$	0,021580	0,021190	-0,0000283	0,022096
$\frac{1}{2}$	0,022090	0,021773	233	22519
$\frac{1}{4}$	0,022640	0,022282	281	23181

1) δ = Beobachtungstemperatur bei ungefähr 0°.

Tabelle 9.
(Vergleichstabelle.)

	<i>m</i>	Beobachter	<i>c</i> · 10 ⁴	<i>c'</i> · 10 ⁶	Temperaturintervall
NaOH	1,0	Wörmann	262,6	71,2	0—32°
	0,5	"	264,1	46,4	"
	0,67	F. Kohlrausch ¹⁾	298	9	0—40°
KOH	1,0	Wörmann	253,7	42,9	0—32°
	0,997	Jaquerod ²⁾	295	8	19—80°
	0,25	Wörmann	264,9	31,4	0—32°
	0,1	"	267,7	39,7	"
	0,01	Déguisne ³⁾	265,0	54,2	2—34°
HCl	0,25	Wörmann	237,9	—23,4	0—32°
	"	Jones u. West ³⁾	224,7	—3,9	0—35°
	0,125	"	231,8	—13,5	"
	0,1	Wörmann	210,0	—23,4	0—32°
	0,01	Déguisne ¹⁾	243,7	—24,7	2—34°
HNO ₃	1,017	{ F. Kohlrausch u. Grotrian }	220	—42	0—40°
	1,0	Wörmann	220,5	—23,6	0—32°
	0,25	"	233,0	—30,0	"
	"	Jones u. West	226,4	—27,6	0—35°
	0,125	"	226,4	—12,1	"
	0,1	{ Noyes u. Eastman ⁴⁾ }	242,7	—36,8	18—50°
	0,01	Déguisne	240,1	—27,6	2—34°

1) Vgl. F. Kohlrausch u. L. Holborn, *Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898.

2) A. Jaquerod, *Inaug.-Diss.* Genf 1901.

3) H. C. Jones u. A. P. West, *Amer. Chem. Journ.* **34**, p. 412. 1905.

4) A. A. Noyes u. G. W. Eastman, *Carnegie-Inst., Publ.* 1907.

Tabelle 10.

Weitere Vergleichen. ¹⁾

m	k_{26}/k_{13}		m	k_{22}/k_{13}	
				Arrhenius	Wörmann
		KOH			NaOH
0,1	1,1527	Wörmann	0,5	1,6868	1,6774
0,01	1,155	Kohlrausch	0,1	1,6868	1,6775
		HCl			HCl
0,1	1,1290	Wörmann	0,5	1,5168	1,5219
0,01	1,1272	Kohlrausch	0,1	1,5134	1,5265
		HNO ₃			HNO ₃
0,1	1,1194(?)	Wörmann	0,5	1,4998	1,5081
0,01	1,1296	Kohlrausch	0,1	1,4862	1,4629(?)

Die Werte der Temperaturkoeffizienten von Jones und West sind durchweg kleiner als die meinigen. Die letzteren schließen sich aber besser an die sehr zuverlässigen Bestimmungen von Déguisne bei größerer Verdünnung an.

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, l. c.

(Eingegangen 24. Februar 1909.)

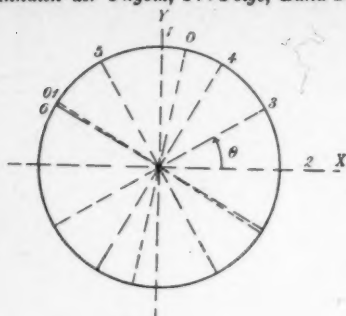


Fig. 1.
Druckebenen für die totale Erregung.

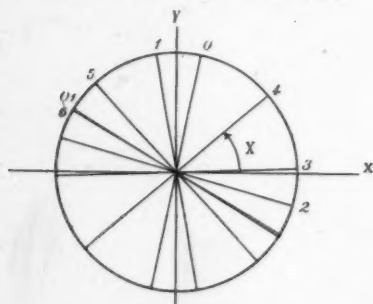


Fig. 2.
Momentebenen für die totale Erregung.

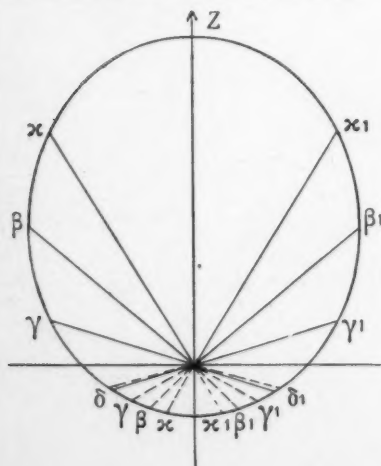


Fig. 5.
Meridiankurve 3. $\vartheta = 30^\circ$. $\chi = 2^\circ 5'$.

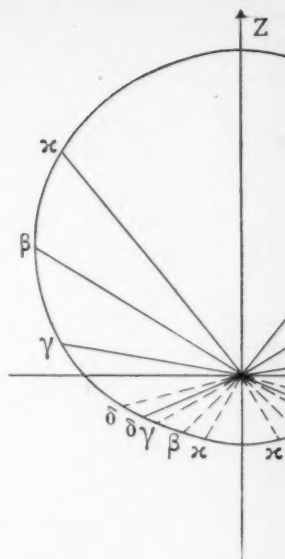
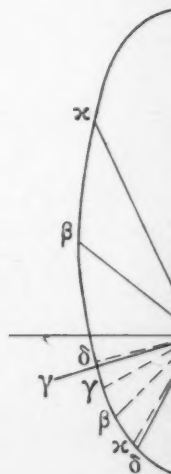


Fig. 4.
Meridiankurve 2. $\vartheta = 0$.



Meridiankurve 1. ϑ

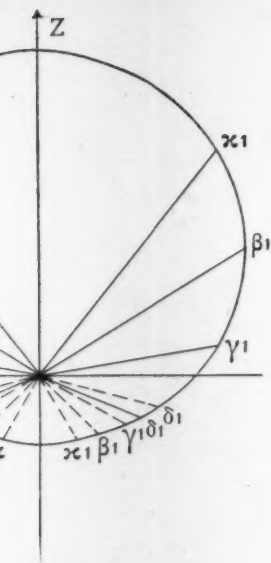


Fig. 4.
 $\vartheta = 0$. $\chi = -16^\circ 28'$.

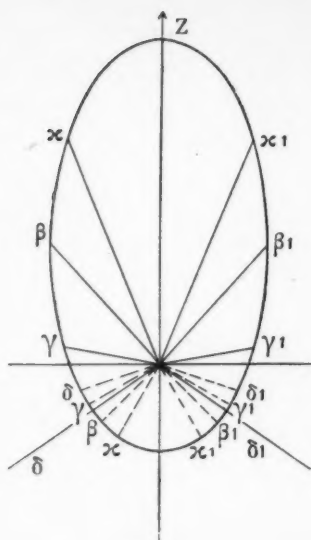


Fig. 6.
 Meridiankurve 4. $\vartheta = 60^\circ$. $\chi = 40^\circ 7'$.

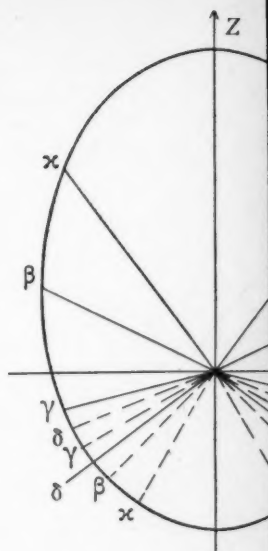


Fig. 7.

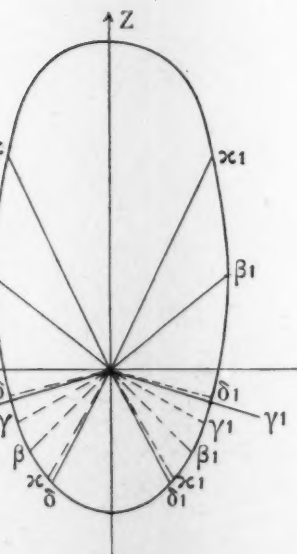


Fig. 3.
 curve 1. $\vartheta = 90^\circ$. $\chi = -80^\circ 1'$.

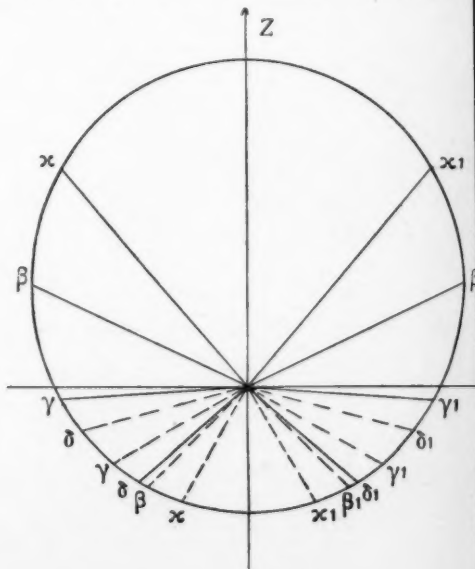


Fig. 8.
 Meridiankurve 6. $\vartheta = 150^\circ$. $\chi = -30^\circ 39'$.

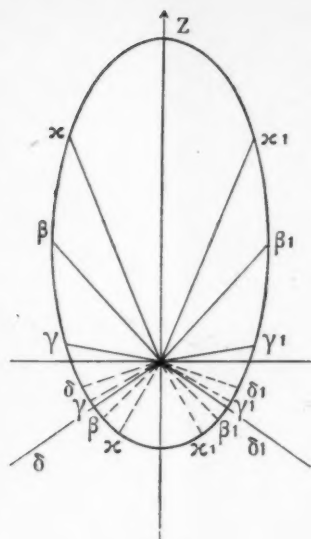
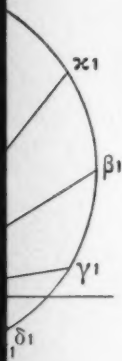


Fig. 6.

$16^{\circ} 28'.$

Meridiankurve 4. $\vartheta = 60^{\circ}.$ $\chi = 40^{\circ} 7'.$

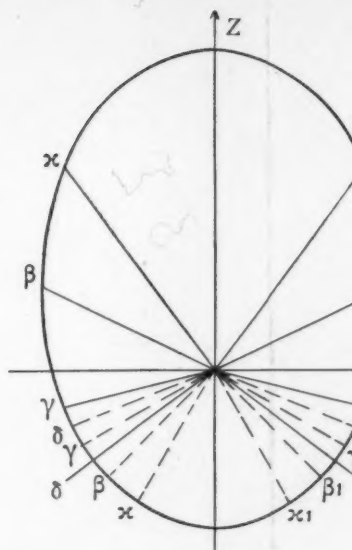


Fig. 7.

Meridiankurve 5. $\vartheta = 120^{\circ}.$ $\chi = -$

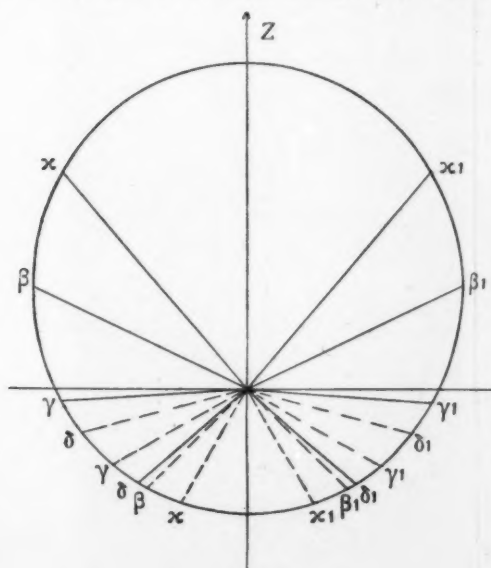
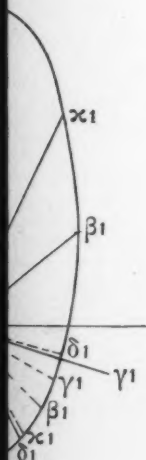


Fig. 8.

$\chi = -80^{\circ} 1'.$

Meridiankurve 6. $\vartheta = 150^{\circ}.$ $\chi = -30^{\circ} 39'.$

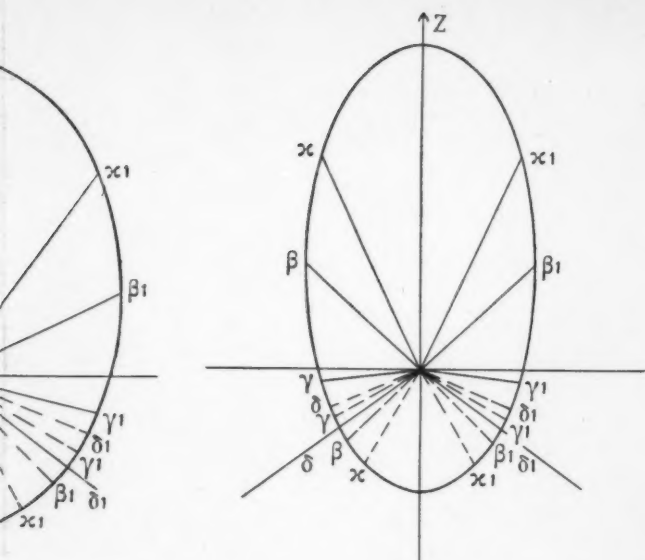


Fig. 9.

Meridiankurve 0. $\chi = \vartheta = 78^\circ 22'$.

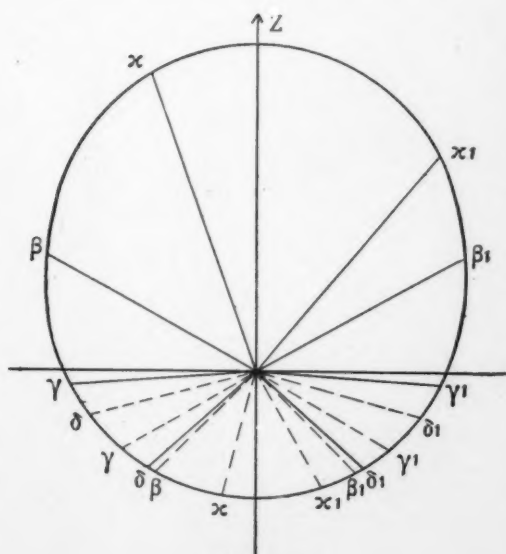


Fig. 10.

Meridiankurve 0'. $\chi = \theta = 148^\circ 52'$.

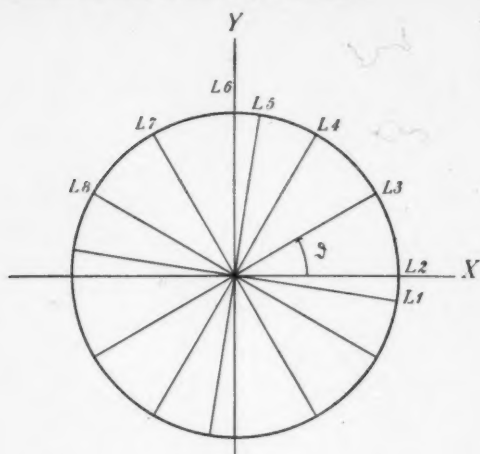


Fig. 11.

Druckebenen für die Longitudinalerregung L .

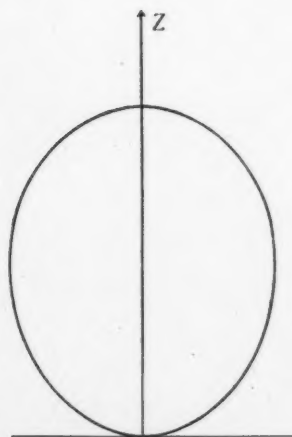


Fig. 15.

Meridiankurve $L4$. $g = 60^\circ$.

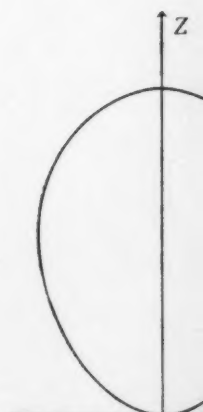


Fig. 16.

Meridiankurve $L5$.

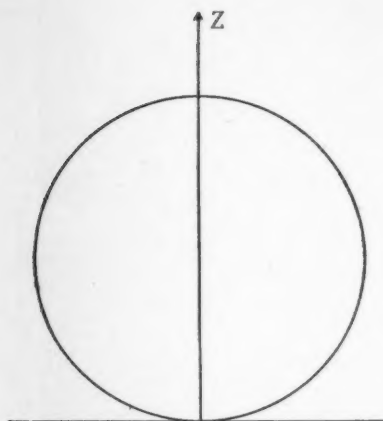


Fig. 12.
Meridiankurve L1. $\vartheta = 8^\circ 45'$.

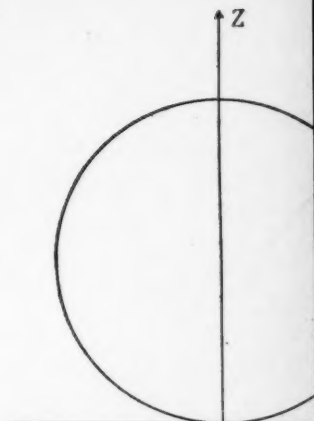


Fig. 13.
Meridiankurve L2. $\vartheta =$

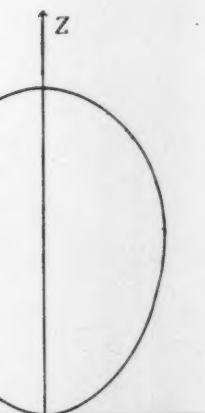


Fig. 16.
Meridiankurve L5. $\vartheta = 81^\circ 15'$.

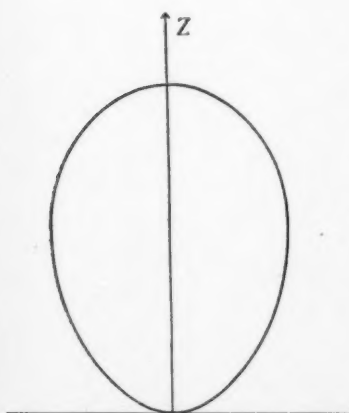


Fig. 17.
Meridiankurve L6. $\vartheta = 90^\circ$.

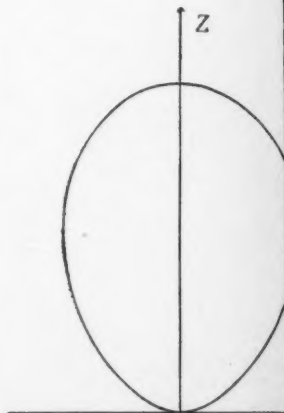


Fig. 18.
Meridiankurve L7. $\vartheta =$

William Frank Holman.

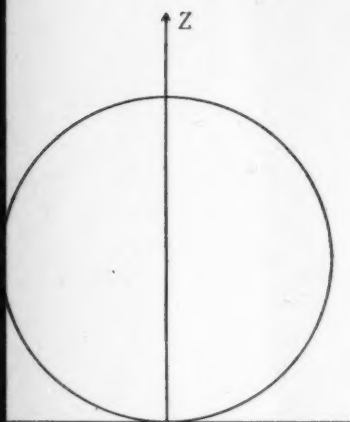


Fig. 12.
Meridiankurve L1. $\vartheta = 8^{\circ} 45'$.

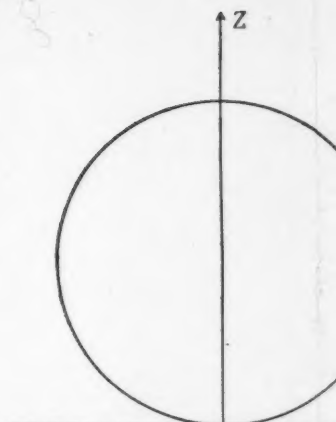


Fig. 13.
Meridiankurve L2. $\vartheta = 0$.

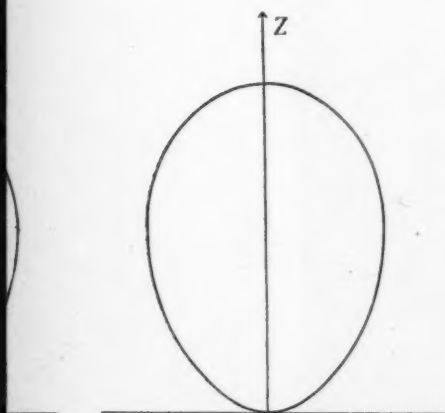


Fig. 17.
Meridiankurve L6. $\vartheta = 90^{\circ}$.

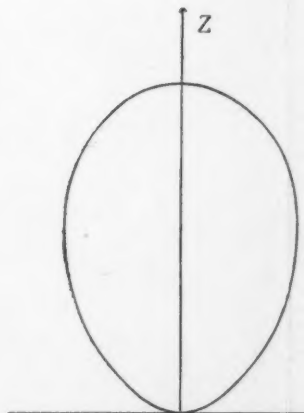
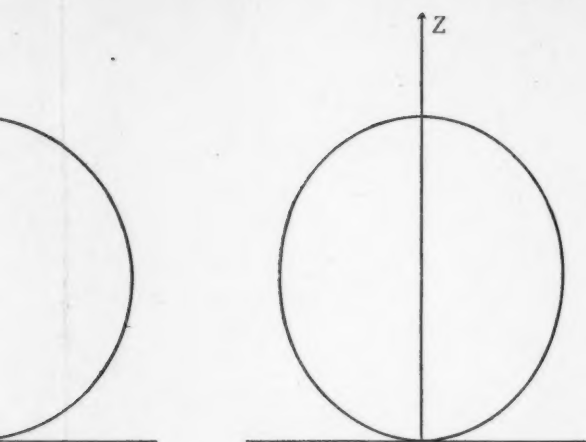


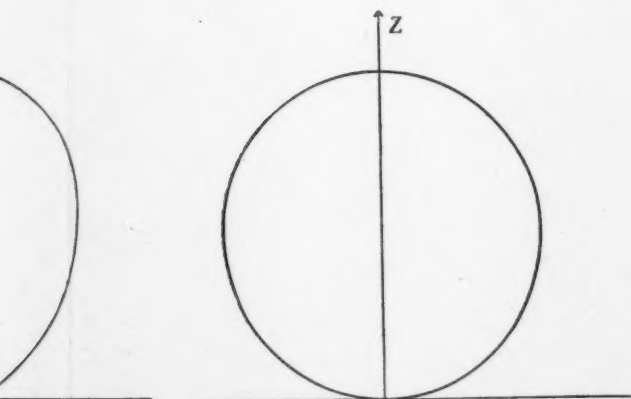
Fig. 18.
Meridiankurve L7. $\vartheta = 120^{\circ}$.

William Frank Holman.



$\vartheta = 0.$

Fig. 14.
Meridiankurve L3. $\vartheta = 30^\circ.$



$\vartheta = 120^\circ.$

Fig. 19.
Meridiankurve L8. $\vartheta = 150^\circ.$